



Bundesamt für Strahlenschutz

# Deckblatt

GZ: QM - 9A 23120000 / SE 4.2.3

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd.Nr.	Rev.	Seite: I
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

Titel der Unterlage:

AUSWIRKUNGEN VON CALCIUM-DEPOTS AUS PORTLANDZEMENT AUF DAS GEOCHEMISCHE SYSTEMVERHALTEN IN DEN LAW-EINLAGERUNGSKAMMERN DER SCHACHTANLAGE ASSE II

Ersteller:

GRS, AF CONSULT SWITZERLAND AG

Stempelfeld:

bergrechtlich verantwortliche Person:

atomrechtlich verantwortliche Person:

Projektleitung:

Freigabe zur Anwendung:

Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragsbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung des BFS.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Revisionsblatt

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: II
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

Titel der Unterlage:

AUSWIRKUNGEN VON CALCIUM-DEPOTS AUS PORTLANDZEMENT AUF DAS GEOCHEMISCHE SYSTEMVERHALTEN IN DEN LAW-EINLAGERUNGSKAMMERN DER SCHACHTANLAGE ASSE II

Rev.	Rev.-Stand Datum	UVST	Prüfer	Rev. Seite	Kat.*	Erläuterung der Revision

\*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur  
Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung  
Kategorie S = substantielle Änderung  
mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden





Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungs-  
kammern der Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 1 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

## **Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW- Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II**

**Auftragnehmer**

**AF-Consult Switzerland AG**


**Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH**

**AF 1764/81**

**GRS-A-3848**

Baden, .....*30.1.2016*.....

Braunschweig, .....*30.01.2016*.....

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachtanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 2 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

**Impressum:**

Auftraggeber: Bundesamt für Strahlenschutz  
 Willy-Brandt-Str. 5  
 38226 Salzgitter  
 Telefon: 030 18333-0  
 Telefax: 030 18333-1885  
 E-Mail: [epost@bfs.de](mailto:epost@bfs.de)  
 Internet: [www.bfs.de](http://www.bfs.de)

**Ersteller:**

AF-Consult Switzerland AG  
 Täfernstrasse 26  
 CH-5405 Baden  
 Telefon: +41 (0)56 483 1212  
 E-Mail: [swiss-info@afconsult.com](mailto:swiss-info@afconsult.com)  
 Internet: [www.afconsult.com](http://www.afconsult.com)

Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) gGmbH  
 Theodor-Heuss-Str. 4  
 D-38122 Braunschweig  
 Internet: [www.grs.de](http://www.grs.de)

[N:\projekte\lasse-8-bfs\lentwuerfel\Ca-Depot\grs-a-3848\_AF1764\_81\_v1c.docx]

Der Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Strahlenschutz (BfS) erstellt. Das BfS behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung des BfS zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.



Bundesamt für Strahlenschutz


**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 3 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		Stand: 30.01.2016
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

Revisionsblatt

Rev.	Rev.-Stand Datum	revidierte Seite	Kat. *)	Erläuterung der Revision

\*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur  
Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung  
Kategorie S = substantielle Revision  
Mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 4 von 83 Stand: 30.01.2016	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

## KURZFASSUNG

Autor(en):

**Titel:** Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

**Stand:** 30/01/2016

Ausgehend von generellen Anforderungen an und Zielsetzungen für ein Calcium-Depot, wird ein Portlandzement PZ35 mit einem Wasser-Zement-Verhältnis 0,44 hinsichtlich seiner chemischen Eignung als Versatzmaterial in den LAW-Einlagerungskammern mit unverfüllten Resthohlräumen untersucht.

Für die Prognose des chemischen Systemverhaltens in den LAW-Einlagerungskammern unter Berücksichtigung des Einbringens von Calcium-Depot PZ35 wird eine Kombination von numerischen Gasbildungs- und Speziationsrechnungen verwendet. In einem ersten Modellierungsschritt wird die Gasbildung in den LAW-Einlagerungskammern aufgrund des mikrobiellen Abbaus von organischem Material und der Korrosion von Metallen mit dem numerischen Rechenprogramm GASGEN berechnet. Die sich ergebende CO<sub>2</sub>-Bildung wird dann in einem zweiten Schritt für die Modellierung der Milieuentwicklung mittels Speziationsrechnungen mit PHREEQC verwendet. In beiden Modellierungsschritten werden die Ungewissheiten der kammer-spezifischen Inventare von relevanten Kammerinhaltsstoffen berücksichtigt. Die Ergebnisse der Modellierungen zeigen, dass Ca-Depots im Allgemeinen und Portlandzement PZ35 im Speziellen mehrere Anforderungen an und Zielsetzungen für die Verfüllung der Resthohlräume in den LAW-Einlagerungskammern nicht erfüllen bzw. nicht erreichen.





Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 5 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>KURZFASSUNG</b> .....	<b>4</b>
<b>INHALTSVERZEICHNIS</b> .....	<b>5</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>7</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>8</b>
<b>ABKÜRZUNGEN</b> .....	<b>8</b>
<b>1 EINLEITUNG</b> .....	<b>9</b>
<b>2 GENERELLE ANFORDERUNGEN AN UND ZIELSETZUNGEN FÜR EIN CALCIUM-DEPOT</b> .....	<b>11</b>
<b>3 POTENZIELLES VERSATZMATERIAL</b> .....	<b>15</b>
<b>4 SYSTEMBESCHREIBUNG</b> .....	<b>17</b>
<b>5 GENERELLE ENTWICKLUNG DES GEOCHEMISCHEN MILIEUS IN DEN EINLAGERUNGSKAMMERN MIT CALCIUM-DEPOT</b> .....	<b>20</b>
5.1 GRUNDLEGENDE ANGABEN ZUR SYSTEMENTWICKLUNG .....	20
5.2 CHEMISCHE PROZESSE IN DEN EINLAGERUNGSKAMMERN .....	20
5.3 GENERELLE ENTWICKLUNG DES GEOCHEMISCHEN MILIEUS IN DEN EINLAGERUNGSKAMMERN .....	22
5.3.1 Stilllegungsphase vor der Gegenflutung .....	22
5.3.2 Stilllegungsphase während der Gegenflutung .....	23
5.3.3 Frühe Phase nach der Gegenflutung .....	23
5.3.4 Späte Phase nach der Gegenflutung (Langzeitentwicklung) .....	25
<b>6 MODELLRECHNUNGEN ZUR KAMMERSPEZIFISCHEN ENTWICKLUNG DES GEOCHEMISCHEN MILIEUS</b> .....	<b>27</b>
6.1 BETRACHTETE PROZESSE DER MILIEUENTWICKLUNG .....	27
6.2 BERECHNUNGEN ZUR GASBILDUNG .....	28
6.2.1 Chemische Prozesse der Gasbildung .....	28
6.2.2 Programm GASGEN .....	28
6.2.3 Stoffinventare und Modellparameter .....	30
6.2.4 Ergebnisse der Gasbildungsrechnungen .....	30
6.3 SPEZIATIONSRECHNUNGEN ZUR MILIEUENTWICKLUNG .....	36
6.3.1 Modellgrundlagen .....	36
6.3.2 Ungewissheiten .....	37
6.3.3 Stoffinventare und Modellparameter .....	38
6.3.4 Ergebnisse der Speziationsrechnungen .....	39
6.4 KLASSIFIZIERUNG DER KAMMERSPEZIFISCHEN MILIEUENTWICKLUNGEN .....	54
<b>7 SCHLUSSFOLGERUNGEN</b> .....	<b>57</b>



Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachanlage Asse II**


Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 6 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		Stand: 30.01.2016

<b>8</b>	<b>AUSWIRKUNGEN AUF DIE RADIONUKLID-QUELLTERME.....</b>	<b>62</b>
<b>9</b>	<b>BEWERTUNG .....</b>	<b>64</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>65</b>
	<b>ANHANG A: ERGEBNISSE DER GASBILDUNGSRECHNUNGEN .....</b>	<b>67</b>
	<b>ANHANG B: ERGEBNISSE DER SPEZIATIONSRECHNUNGEN.....</b>	<b>79</b>

Gesamtseitenzahl: 83

Stichworte: Calcium-Depot, Portlandzement, Einlagerungskammern, Milieuentwicklung



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 7 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1	(a) Situation in den LAW-Einlagerungskammern nach der Verfüllung mit Ca-Depot, schematisiert in Anlehnung an [Asse 2009].	18
Abb. 2	(b) Situation in den LAW-Einlagerungskammern nach der Verfüllung mit Ca-Depot, schematisiert in Anlehnung an [Asse 2009].	19
Abb. 3	Schema der in GASGEN berücksichtigten Prozesse, aus [ALSA 2011c].	29
Abb. 4	Gasbildung in der ELK 5/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.	32
Abb. 5	Gasbildungsrate in der ELK 5/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.	33
Abb. 6	Milieuentwicklungen in der ELK 7/725 mit Ca-Depot.	41
Abb. 7	Milieuentwicklungen in der ELK 4/750 mit Ca-Depot.	43
Abb. 8	Milieuentwicklungen in der ELK 5/750 mit Ca-Depot.	44
Abb. 9	Entwicklung der Mineralphasen in der ELK 5/750 mit fortschreitender CO <sub>2</sub> -Bildung für die Referenzsimulation.	45
Abb. 10	Milieuentwicklungen in der ELK 11/750 mit Ca-Depot.	47
Abb. 11	Milieuentwicklungen in der ELK 12/750 mit Ca-Depot.	49
Abb. 12	Milieuentwicklungen in der ELK 2/750 mit Ca-Depot.	50
Abb. 13	Entwicklung der Mineralphasen in der ELK 2/750 mit fortschreitender CO <sub>2</sub> -Bildung für die Referenzsimulation.	51
Abb. 14	Milieuentwicklungen in der ELK 1/750 mit Ca-Depot.	53
Abb. 15	Löslichkeit von Th(IV)-Hydroxid in NaCl- und CaCl <sub>2</sub> -Lösungen, aus [ALT 2004].	62
Abb. 16	Gasbildung in der ELK 1/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.	67
Abb. 17	Gasbildungsrate in der ELK 1/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.	68
Abb. 18	Gasbildung in der ELK 2/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.	69
Abb. 19	Gasbildungsrate in der ELK 2/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.	70
Abb. 20	Gasbildung in der ELK 4/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.	71
Abb. 21	Gasbildungsrate in der ELK 4/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.	72
Abb. 22	Gasbildung in der ELK 11/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.	73
Abb. 23	Gasbildungsrate in der ELK 11/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.	74
Abb. 24	Gasbildung in der ELK 12/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.	75
Abb. 25	Gasbildungsrate in der ELK 12/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.	76


 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 8 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

Abb. 26	Gasbildung in der ELK 7/725(Na2), Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil. ....	77
Abb. 27	Gasbildungsrate in der ELK 7/725(Na2), Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil. ....	78
Abb. 28	Milieuentwicklungen in der ELK 2/750(Na2) gemäß [GRS/AF 2015]. ....	79
Abb. 29	Milieuentwicklungen in der ELK 6/750 gemäß [GRS/AF 2015]. ....	80
Abb. 30	Milieuentwicklungen in der ELK 7/750 gemäß [GRS/AF 2015]. ....	81
Abb. 31	Milieuentwicklungen in der ELK 8/750 gemäß [GRS/AF 2015]. ....	82
Abb. 32	Milieuentwicklungen in der ELK 10/750 gemäß [GRS/AF 2015]. ....	83

## TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 1	Mittlere Zusammensetzung von Portlandzementstein PZ35. ....	16
Tab. 2	Initiale Inventare an Modell-Portlandit und Modell-Sulfat.....	30
Tab. 3	Mengen an Modell-Portlandit, CO <sub>2</sub> und Gas in ELK 5/750 zu verschiedenen Zeitpunkten als Ergebnis der probabilistischen Modellrechnungen. ....	34
Tab. 4	Verhältnis des gebildeten CO <sub>2</sub> zum Referenzwert des initialen Inventars an organischem Kohlenstoff in den ELK als Ergebnis der probabilistischen Modellrechnungen, in [%].....	35
Tab. 5	Zeitpunkt der Versauerung des Milieus in ausgewählten ELK mit Ca-Depot, abgeschätzt aus den probabilistischen Modellrechnungen mit GASGEN, in Jahren. ....	36
Tab. 6	Initiale Inventare und deren Ungewissheiten. ....	39
Tab. 7	Klassifizierung der kammerspezifischen Lösungssysteme (Beginn). ....	55
Tab. 8	Klassifizierung der kammerspezifischen Lösungssysteme (Fortsetzung). ....	56

## ABKÜRZUNGEN

<b>Abb.</b>	Abbildung
<b>Tab.</b>	Tabelle
<b>AÜL</b>	auslegungsüberschreitender Lösungsuritt
<b>ELK</b>	Einlagerungskammer
<b>LAW</b>	low-active waste





Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 9 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

# 1 EINLEITUNG

In einigen Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II befinden sich noch unverfüllte Resthohlräume. Diese Resthohlräume können mit einem geeigneten Versatzmaterial verfüllt werden, um gebirgsmechanische Stabilität und chemische Eigenschaften in den Einlagerungskammern positiv zu beeinflussen.

Die Nachverfüllung der noch unverfüllten Resthohlräume in den Einlagerungskammern stellt eine Notfallmaßnahme im Konzept zur Notfallvorsorge für die Schachanlage Asse II dar. Die Notfallmaßnahme wird beim Eintreten eines auslegungsüberschreitenden Lösungszutritts (AÜL) in das Grubengebäude umgesetzt. Gemäß Notfallplan [BfS 2010] sollen die Resthohlräume dabei mit Brucit-haltigem Material (Brucit-Mörtel) verfüllt werden. In der Notfallplanung ist ebenfalls vorgesehen, ausgewählte Austrittspfade (Grubenbaue) für kontaminierte Lösungen aus den ELK in unmittelbarer Nähe dieser mit Depot-Material zu verfüllen. Die vorliegende Analyse geht nur auf Depots in den ELK ein. Die positiv einwirkende Stoffkomponente ist Magnesium. Deshalb wird die Verfüllung auch als Magnesium-Depot – kurz Mg-Depot – bezeichnet.

Aufgrund des Vermeidungs- und Optimierungsgebots gemäß §6 StrlSchV [STR 2001] werden vom BfS Alternativen für das Mg-Depot hinsichtlich der Eignung und der Auswirkungen auf das Systemverhalten, vor allem in den Einlagerungskammern, überprüft. Als mögliches alternatives Versatzmaterial wird Portlandzement angesehen. Für die nachfolgenden Analysen wird eine Nachverfüllung der Resthohlräume in den LAW-Einlagerungskammern mit Portlandzement PZ35 (Wasser-Zement-Verhältnis 0,44) unterstellt. Die positiv einwirkende Stoffkomponente ist Calcium. Deshalb wird diese alternative Verfüllung auch als Calcium-Depot – kurz Ca-Depot – bezeichnet.


Die übergeordnete Aufgabe des Depots besteht darin, das chemische Milieu in den Einlagerungskammern einzustellen und die Lösungskonzentration relevanter Radionuklide und Elemente in den ELK langzeitwirksam zu begrenzen. Die Depots bilden überaus wichtige Systemkomponenten im Konzept der Notfallvorsorge. Die wesentlichen Aufgaben des Depots lassen sich durch folgende Zielsetzungen spezifizieren:

- Pufferung des  $pH_m$ -Wertes im alkalischen Bereich von  $pH_m$  7,5 bis 9,
- Pufferung der Carbonat-Konzentration,
- Sorption von Radionukliden (wünschenswert, aber nachrangig).

Die ersten beiden Ziele werden dadurch erreicht, dass über das Depot das chemische Milieu bzw. die chemischen Zusammensetzungen der Lösungen und Festphasen in den ELK beeinflusst oder stabilisiert werden. Einerseits sollen durch die Depots die Konzentrationen der Mg- bzw. Ca-Ionen erhöht werden, um Mineralreaktionen bzw. -gleichgewichte zu bewirken oder zu stabilisieren, die den  $pH_m$ -Wert der Lösungen im erwünschten Bereich von  $pH_m$  7,5 bis 9 puffern. Andererseits wird durch eine Erhöhung der Konzentrationen von Mg- bzw. Ca-Ionen das Puffervermögen für anorganische Kohlenstoffverbindungen<sup>1</sup> – u. a.  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2CO_3(aq)$ ,  $CO_2(aq)$ , im Folgenden unter „ $CO_2$ “ subsummiert – vergrößert und so gelöstes  $CO_2$  durch Carbonatisierung (Carbonatfällung) längerfristig bei sehr niedriger Konzentration gepuffert. Diese Pufferung verhindert zum einen das signifikante Absinken des  $pH_m$ -Werts bis zur Versauerung ( $pH_m < 7$ ). Zum anderen wird die Möglichkeit der Bildung von Carbonat-Komplexen eingeschränkt. Sowohl Versauerung als auch Car-

<sup>1</sup> Anorganische Kohlenstoffverbindungen werden durch mikrobielle Degradation von organischen Bestandteilen in den ELK langfristig gebildet, siehe auch Kapitel 6.2.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 10 von 83  Stand: 30.01.2016	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

bonatkomplexierung führen bei einigen relevanten Radionukliden zur Erhöhung der Löslichkeit und somit der maximalen Konzentrationen, siehe [INE 2006a]. Eine Versauerung hätte zudem weitere negative Folgen für die Systementwicklung, wie z. B. erhöhte Bildungsraten von Wasserstoff durch Metallkorrosion.

Wesentliche Kriterien für die Bewertung der Eignung eines Depots betreffen die Reaktionsfähigkeit, die Langzeitwirksamkeit, die Auswirkung auf Fluidbewegungen, aber auch die Verfügbarkeit der Baustoffe und die technische Handhabbarkeit. Die mechanischen Auswirkungen des Depots auf die in der Grube zu erwartenden Verformungsprozesse sind dagegen von geringerer Relevanz.

In [AG 2012] wurden Anforderungen und Ziele<sup>2</sup> für ein Mg-Depot als Notfallmaßnahme formuliert; auf diesen Bericht wird Bezug genommen und in Kapitel 2 werden entsprechende Anforderungen und Ziele für ein Ca-Depot formuliert. Anschließend wird


- das potenzielle Versatzmaterial Portlandzement PZ35 spezifiziert (Kapitel 3),
- das System der Einlagerungskammern beschrieben (Kapitel 4),
- die generelle Entwicklung des geochemischen Milieus beschrieben (Kapitel 5),
- Prognosen zu den zeitlichen Entwicklungen der Gasbildung dargelegt (Kapitel 6.2),
- Prognosen zu den Entwicklungen des chemischen Milieus in den LAW-ELK dargelegt und ausgewertet (Kapitel 6.3), und
- das Erfüllen der formulierten Ziele und Anforderungen durch Portlandzement PZ35 als Ca-Depot in den LAW-ELK beurteilt (Kapitel 7).

Es ist noch nicht vorgesehen, einen Vergleich von Ca-Depot (Portlandzement PZ35) mit dem im Notfallplan veranschlagten Mg-Depot (Brucit-Mörtel o. ä.) vorzunehmen. Ein solcher Vergleich wird erst bei genereller Eignung und nach Diskussion der Auswirkungen auf das Systemverhalten für sinnvoll erachtet.

In diesem Bericht wird der pH-Wert entsprechend der allgemein gültigen Definition  $\text{pH} = -\log_{10}(\{\text{H}^+\})$  verwendet, wobei  $\{\text{H}^+\}$  die Aktivität des  $\text{H}^+$ -Ions bezeichnet. Um die Modellergebnisse aus diesem Bericht auf die experimentellen Ergebnissen in hochsalinaren Lösungen des KIT-INE übertragen zu können, wird zusätzlich der  $\text{pH}_m$ -Wert als  $\text{pH}_m = -\log_{10}(\{\text{H}^+\})$  definiert, wobei  $[\text{H}^+]$  die Molalität des  $\text{H}^+$ -Ions in  $\text{mol}(\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$  bezeichnet. Der  $\text{pH}_m$ -Wert entspricht damit der Notation „ $-\log m_{\text{H}}$ “ in [ALT 2003].

<sup>2</sup> Ziele werden hier verwendet im Sinn von: wenn technisch möglich, zu erreichen; wenn Hindernisse in der technischen Umsetzung existieren, soweit wie möglich zu erreichen.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 11 von 83 Stand: 30.01.2016	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

## 2    **GENERELLE ANFORDERUNGEN AN UND ZIELSETZUNGEN FÜR EIN CALCIUM-DEPOT**

In [AG 2012] sind Anforderungen an und Zielsetzungen für ein Mg-Depot genannt und begründet. Die nachfolgende Nomenklatur der Ziele (Z) und Anforderungen (A) bezieht sich auf diesen Bericht. Eine Anforderung muss, ein Ziel hingegen soll erfüllt werden. Die Anforderungen an und Zielsetzungen für ein Ca-Depot sind unabhängig von der genauen Rezeptur des Versatzmaterials und erhalten daher einen generellen Status. Anforderungen und Zielsetzungen gliedern sich in

- geochemische Anforderungen und Ziele,
- hydraulische Ziele,
- gebirgsmechanische Anforderungen und Ziele und
- solche zur technischen Handhabbarkeit.

Die wesentliche Aufgabe des Ca-Depots ist die langfristig stabile Pufferung des  $pH_m$ -Wertes der Lösungen im alkalischen Bereich. Die untere Grenze  $pH_m \geq 7$  ist dabei als eine Anforderung, die obere Grenze  $pH_m \leq 10$  als ein Ziel formuliert (A/Z1c). Daraus ergibt sich die entscheidende geochemische Anforderung an Ca-Depots: die langzeitige Begrenzung der Carbonat-Konzentration in der Lösung, die durch mikrobielle Degradation organischer Bestandteile zu anorganischen Kohlenstoffverbindungen hervorgerufen wird (A1d). Um dem gerecht zu werden, muss das Depot eine hinreichend hohe Kapazität geeigneter Komponenten aufweisen, die das in den ELK gebildete  $CO_2$  binden (Z1e), die dafür erforderliche reaktive Oberfläche aufweisen (Z1f) und kompatibel mit den anstehenden Salzen, Versatzstoffen und technischen Bauwerken sind (Z1b). Die Bedeutung des Begriffs Kompatibilität wird am Ende des Kapitels erläutert. Nachrangig sollte das Ca-Depot einen Beitrag zur Sorption für potenziell sicherheitsrelevante Radionuklide leisten (Z1g).

Eine Voraussetzung für die Eignung (A1a) ist, dass die Wirksamkeit des Ca-Depots nicht davon abhängen darf, ob die Einlagerungskammern gezielt mit  $MgCl_2$ -Lösung geflutet werden können oder ob den Einlagerungskammern Deckgebirgslösung, deren chemische Zusammensetzung sich jedoch durch Umlösung der in der Grube anstehenden Gesteine in jedem Fall ändern wird, zufließt.

Aus hydraulischer Sicht soll das Depot die Lösungsbewegungen möglichst wenig beeinflussen. Dazu sind Ziele zur hydraulischen Durchlässigkeit des Materials (Z2a) und Dichtebeeinflussung (Z2b) formuliert.

Aus gebirgsmechanischer Sicht ergibt sich lediglich die Anforderung, dass das Ca-Depot bei den zu erwartenden Verformungen nicht in signifikantem Ausmaß aus den Resthohlräumen in den ELK ausgepresst wird.

Die Anforderungen für die technische Handhabbarkeit werden von der Asse GmbH und DBE Tec formuliert.

Nachfolgend werden Anforderungen und Ziele für das Ca-Depot – in Anlehnung an [AG 2012] – zusammengefasst wiedergegeben. Für die detaillierten Begründungen sei auf die genannte Unterlage verwiesen.





Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachthanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 12 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		Stand: 30.01.2016

**A1a:** Die Wirksamkeit des Ca-Depots darf nicht in signifikantem Maß davon abhängen, ob die Einlagerungsbereiche und deren Umgebung als Notfallmaßnahme kontrolliert mit einer  $MgCl_2$ -Lösung gegengeflutet werden oder ob die zufließende Lösung Deckgebirgslösung ist, die sich mit nicht prognostizierbarem zeitlichem Verlauf durch Umlösung am Versatz und am anstehenden Gebirge in ihrer Zusammensetzung geändert hat.

**Z1b:** Das Ca-Depot soll geochemisch kompatibel mit vor Ort anstehenden Salzen (insbesondere Steinsalz und Carnallit) und dem Baustoff Sorelbeton sein. Kompatibel heißt im Zusammenhang mit dem Ziel Z1b, dass das in den erforderlichen Mengen (vgl. Z1e) eingebrachte Ca-Depot bei Lösungskontakt mit den genannten Feststoffen und unter den im Grubengebäude möglichen Bedingungen keine signifikanten Umlösungsprozesse an den genannten Feststoffen auslöst.

**A/Z1c:** Solange die Kapazität des Ca-Depots (vgl. Z1e) nicht aufgebraucht ist, soll das Ca-Depot den  $pH_m$ -Wert der Lösung in der Bandbreite  $7 \leq pH_m \leq 10$  puffern, wobei die untere Grenze als Anforderung, die obere Grenze als Ziel zu berücksichtigen ist.

**A1d:** Solange die Kapazität des Ca-Depots (vgl. Z1e) nicht aufgebraucht ist, muss das Ca-Depot die Carbonat-Konzentration  $[CO_3^{2-}]$  in der Lösung auf Werte  $\leq 10^{-4}$  mol/l begrenzen.

**Z1e:** Wenn technisch möglich, ist in jede ELK ein Ca-Depot einzubringen, dessen Inventar auf die geochemische Bindung jener  $CO_2$ -Menge<sup>3</sup> ausgelegt ist, deren Bildung kumuliert über lange Zeit mit großer Wahrscheinlichkeit nicht überschritten wird. Konkretisiert wird dies mit dem 95-Perzentilwert der kumuliert gebildeten  $CO_2$ -Menge nach 100 000 Jahren, bezeichnet mit  $P_{95}[CO_2(100\ 000\ a)]$ . Ist dies technisch nicht möglich, wird ein möglichst großer Teil dieses Ca-Inventars in die ELK verbracht. Der Zielwert für das Inventar des Ca-Depots, für dessen Erreichen ein erheblicher technischer Aufwand aus langzeitsicherheitlichen Gründen gerechtfertigt ist, ist auf die chemische Bindung der  $CO_2$ -Menge ausgelegt, die wahrscheinlich kumuliert während der Zeitperiode mit voraussichtlich erheblicher Lösungsauspressung aus der Grube gebildet wird. Dieser Zielwert wird durch den Medianwert der kumuliert gebildeten Gasmenge nach 5000 Jahren, bezeichnet mit  $P_{50}[CO_2(5000a)]$ , konkretisiert.

**Z1f:** Das Material bzw. die Korrosionsprodukte des Ca-Depots sollten das nachfolgend beschriebene gedankliche Experiment erfüllen. Betrachtet wird eine zylinderförmige Probe des Materials mit einem Durchmesser von 1 m und einer Länge von 1 m, welche in der Mitte in Längsrichtung von einem Riss durchzogen wird. Diese Probe wird in definierter Weise mit  $CO_2$ -haltiger Lösung in Kontakt gebracht: Die Lösung wird in axialer Richtung mit der zeitlich konstanten Filtergeschwindigkeit von 0,1 m/a über eine Stirnfläche in den Probekörper eingepresst (Filtergeschwindigkeit bezogen auf die gesamte Stirnfläche des Probekörpers). Der Manteldruck des Zylinders hat dabei einen konstanten Wert, welcher den gebirgsmechanischen Spannungsverhältnissen 300 Jahre nach Stilllegung der Schachthanlage auf der 750-m-Sohle entspricht. In Verbindung mit dem Manteldruck betrage die Transmissivität des Risses längs der Probe vor Beginn der chemischen Wechselwirkung zwischen dem Depot-Material und der  $CO_2$ -haltigen Lösung  $10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s. Das gedankliche Experiment wird bei einem Lösungsdruck von 9 MPa durchgeführt.

Das gedankliche Experiment basiert auf einer so genannten Ausgangslösung. Diese ist ein stilisierter Repräsentant für die Lösung in einer ELK unter der hypothetischen Randbedingung, dass kein  $CO_2$  gebildet wird, wobei die Ausgangslösung aber bei Atmosphärendruck mit dem  $CO_2$ -

<sup>3</sup> Unter  $CO_2$  sind hier die anorganischen Kohlenstoffverbindungen, u. a.  $CO_2(g)$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2CO_3(aq)$ , subsummiert.





Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 13 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

Gehalt der Atmosphäre zunächst gesättigt wurde. Darüber hinaus ist die Ausgangslösung für das gedankliche Experiment wie folgt definiert: 1 m<sup>3</sup> Q-Lösung wird mit 300 kg Portlandzementstein bei anstehendem Halit equilibriert. Der Portlandzement weist eine Zusammensetzung auf, die etwa der mittleren Zusammensetzung des Zementsteins in den Abfallgebinden entspricht. Die in den Probekörper eingepresste Lösung ergibt sich aus der Ausgangslösung durch Zugabe von CO<sub>2</sub> bis pH<sub>m</sub> 6 erreicht ist (nach Einstellen des chemischen Gleichgewichts).

Die Zielsetzung für das Material lautet wie folgt: Im beschriebenen gedanklichen Experiment darf der pH<sub>m</sub>-Wert der Lösung, die aus dem Probekörper austritt, nicht unter einen pH<sub>m</sub>-Wert von 7 absinken, solange insgesamt weniger als 80% des Ca-Inventars des gesamten Probekörpers durch CO<sub>2</sub>-Bindung aufgebraucht ist. Der Nachweis soll über ein reales Experiment unter übertragbaren Bedingungen erfolgen. Es ist fraglich, ob und inwiefern dieses Ziel für Portlandzement bei dessen geringer mechanischer Stabilität unter korrosiven Bedingungen sinnvoll ist.

**Z1g:** Sofern mehrere Materialien die Anforderungen und Ziele in vergleichbarer Weise erfüllen und damit als Ca-Depot zur Auswahl stehen, ist jenes Material zu wählen, das die besseren Sorptionseigenschaften für die potenziell sicherheitsrelevanten Radionuklide Uran, Plutonium, Thorium, Americium, Neptunium, Protactinium, Radium und Zinn (bzw. deren Vorläuferradionuklide) aufweist. Die Sorptionseigenschaften eines Materials für das Ca-Depot werden experimentell bestimmt. Dabei sollen kammer-spezifische Lösungen mit Radionukliden in typischen Aktivitätsverhältnissen in ein stationäres Gleichgewicht mit dem Material gebracht werden. Das Verhältnis Feststoff zu Lösung soll ebenfalls typische Werte gemäß den aktuellen kammer-spezifischen Inventaren aufweisen. Als Bewertungsgröße wird die resultierende Radiotoxizität in Lösung verwendet.

Das Material soll so ausgelegt werden, dass die Sorptionseigenschaften des Materials und der Korrosionsprodukte zur minimalen Radiotoxizität in der Lösung führen. Die Bewertung kann auch durch ein Gedankenexperiment erfolgen.

**Z2a:** Das Material soll sowohl vor als auch nach den Reaktionen mit Lösung und CO<sub>2</sub> als Zielwert eine Permeabilität von  $\geq 10^{-12}$  m<sup>2</sup> aufweisen. Das Minimalziel lautet, dass die eingebrachten Ca-Depots an den Einbauorten keine in signifikantem Maß nachteiligen hydraulischen Widerstände darstellen.

**Z2b:** Durch Wechselwirkung mit Ca-Depot darf sich die Lösungsdichte weder in den ELK noch in deren Nahbereich (insbesondere nicht in Kammer 9/750) zusätzlich zur Änderung aufgrund der Kammerinhaltsstoffe ohne Depot und ohne CO<sub>2</sub>-Bildung um mehr als 25 kg/m<sup>3</sup> von der mittleren Dichte der technischen MgCl<sub>2</sub>-Lösung entfernen, die für das „Gegenfluten“ in den ELK vorgesehen wird.

**A3:** Die mechanischen Eigenschaften des Ca-Depots und der Korrosionsprodukte dürfen nicht dazu führen, dass durch die zu erwartenden Verformungen in der Grube Ca-Depot in signifikantem Ausmaß aus den Hohlräumen ausgepresst wird, in die es eingebracht wurde.

Kompatibilität mit den anstehenden Salzen, Versatzstoffen und technischen Bauwerken bedeutet hier, dass das Ca-Depot nach einem Lösungskontakt keine signifikanten Umlöse- und Korrosionsprozesse an Gesteinen und Versatzmaterialien auslöst. Durch Korrosions- und Umlöseprozesse könnten die Wirksamkeit strömungslenkender oder -begrenzender Bauwerke beeinträchtigt, unerwünschte Fließpfade gebildet oder dichtebedingte Konvektion verursacht werden. In diesem Zusammenhang ist von besonderer Bedeutung, dass durch Wechselwirkungen von Zement und



Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 14 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

MgCl<sub>2</sub>-haltiger Lösung die Mg-Konzentration der Lösung abnimmt. Dabei bilden sich konvertierte, an MgCl<sub>2</sub> verarmte Lösungen. Im Kontakt mit einer Lösung, deren MgCl<sub>2</sub>-Gehalt geringer ist als 12 % des MgCl<sub>2</sub>-Gehalts einer IP21-Lösung, sind Sorelphasen, die die Festigkeit von Sorelbeton bestimmen, chemisch nicht mehr stabil. Sorelbeton wird für technische Barrieren in unmittelbarer Nähe der ELK verwendet, so dass konvertierte Lösung aus den ELK mit Sorelbeton in Kontakt gerät. Ob und wann die Korrosion der Sorelphasen eine relevante Destabilisierung mechanischer und hydraulischer Eigenschaften von Sorelbeton bewirken kann, wird im Rahmen dieser Studie nicht betrachtet und ggf. Gegenstand anschließender Untersuchungen sein – sofern eine generelle Eignung von Portlandzement PZ35 als Ca-Depot festgestellt wird.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 15 von 83 Stand: 30.01.2016
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	

### 3 POTENZIELLES VERSATZMATERIAL

Für die nachfolgenden Analysen wird Portlandzement PZ35 als repräsentativ für ein Ca-Depot angenommen. Eine Optimierung des Versatzmaterials für das Ca-Depot erfolgt nicht. Dieser Zement entspricht in etwa der mittleren Zusammensetzung des bereits vorliegenden Zements in den LAW-ELK. Gemäß [INE 2006a] wird ein Portlandzementklinker bzw. -zementstein PZ35 als repräsentativ für die Abfallmatrizes und VBA (Verlorenen Betonabschirmungen) der Abfallgebinde bezeichnet.


Das Wasser-Zement-Verhältnis (W/Z) des Portlandzements wird als wesentlicher Parameter angesehen, der eine Vielzahl der wichtigen Eigenschaften (mit)bestimmt, beispielsweise die Porosität und die verfügbare Oberfläche des Materials. Entscheidend beeinflusst werden u. a. die Intensität und die Geschwindigkeit der Korrosion.

Langzeitversuche zur Korrosion von Zementstein, mittels Abfallsimulaten und NaCl- bzw. MgCl<sub>2</sub>-reichen Lösungen durchgeführt, zeigten, welche unterschiedlichen Auswirkungen des W/Z für den Korrosionsfortschritt des Zementsteins in den standortspezifischen Lösung-Feststoff-Systemen der LAW-ELK hat [INE 2004]:

- Bei einem W/Z von 0,3 ist die Korrosion so stark gedämpft, dass nach etwa 20 Jahren fast keine Korrosion der Abfallsimulate (für zementierte Abfallgebinde) zu erkennen ist.
- Bei einem W/Z von 0,7 ist die Korrosion so intensiv, dass die Abfallsimulate nach ein bis zwei Jahren vollständig korrodiert waren.
- Bei einem W/Z von 0,44 ist nach ca. 10 bis 15 Jahre Jahren die Korrosion der Abfallsimulate deutlich zu erkennen.

Die Bandbreite des W/Z im Zementstein der Abfallgebinde in den ELK der Asse liegt zwischen 0,3 und knapp 0,7. Für die Laborversuche zur Analyse der standortspezifischen Zementkorrosion wurde ein Zementstein PZ35 mit einem für die ELK repräsentativen W/Z von 0,46 hergestellt [INE 2006a]. In den Modellrechnungen zum geochemischen Milieu in den ELK wurde Zementstein PZ35 mit einem W/Z von 0,44 verwendet [INE 2006a], [INE 2006b].

Um (1) für die folgenden Analysen alle Erkenntnisse – Modellrechnungen, Laboruntersuchungen und Langzeituntersuchungen des INE – zum standortspezifischen Verlauf der Zementkorrosion und deren Auswirkungen auf mögliche Entwicklungen des geochemischen Milieus in den ELK verwenden zu können und (2) hinsichtlich der Zementkorrosion nicht zwischen dem Zement der Abfälle und dem des Ca-Depots differenzieren zu müssen, wurde Portlandzement PZ35 mit einem W/Z von 0,44 als Versatzmaterial für Ca-Depots angenommen. Tab. 1 zeigt die Hauptkomponenten der chemischen Zusammensetzung dieses Portlandzements PZ35.


 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 16 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

Tab. 1 Mittlere Zusammensetzung von Portlandzementstein PZ35.

Komponenten gemäß [INE 2006a], angepasst	[Gew. %], H <sub>2</sub> O-frei normiert	[mol (kg Produkt) <sup>-1</sup> ]
CaO	64	8,2
SiO <sub>2</sub>	20	2,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,0	0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	0,1
MgO	1,5	0,3
MnO	0,1	0,01
SO <sub>3</sub>	2,5	0,2
H <sub>2</sub> O	n.z.	17,5
Rest*	4,2	-

\* Enthält u. a. SrO, Cl, TOC (organischen Kohlenstoff) und Spurenelemente; Anteil in [mol (kg Produkt)<sup>-1</sup>] kann aufgrund unbestimmter Molmassen nicht angegeben werden.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 17 von 83 Stand: 30.01.2016	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

## 4 SYSTEMBESCHREIBUNG

Es werden die Randbedingungen des Grubengebäudes und der Einlagerungskammern (ELK) genannt, welche für die nachfolgenden Untersuchungen zu Grunde gelegt werden. Dazu werden folgende Systemeigenschaften im Grubengebäude unterstellt:

- Das Grubengebäude entspricht dem aktuellen Risswerk.
- Die Vorsorgemaßnahmen zur Gewährleistung der Notfallvorsorge gemäß dem Notfallplan [BfS 2010] sind vollständig und entsprechend den Anforderungen umgesetzt.
- Die Notfallmaßnahmen für das Eintreten eines AÜL gemäß dem Notfallplan [BfS 2010] sind vollständig umgesetzt.
- Die Abfälle wurden nicht zurückgeholt und befinden sich weiterhin an den ursprünglichen Einlagerungsorten.

Die Situation in den LAW-ELK nach der Stilllegung ist gekennzeichnet durch folgende zusätzliche Parameter:

- Deckgebirgslösungen nach einem AÜL sind nur in einem vernachlässigbaren Ausmaß in die ELK eingedrungen.
- Die unverfüllten Resthohlräume in den ELK gemäß [Asse 2009] sind vollständig nachverfüllt und die Hohlraumkonvergenz bis zu der Stilllegung wird vernachlässigt, siehe unten.
- Die Porenräume in den ELK gemäß [Asse 2009] sind mit R-Lösung geflutet; die residuale Gassättigung in den Versatzmaterialien ist dabei berücksichtigt.
- Die stofflichen und radionuklidspezifischen Inventare in den LAW-ELK werden gegenüber dem Stand von 2012 weder neu bewertet noch verändert.

Die Volumina in den ELK entsprechen den Angaben der Verfahrensunterlage „Beschreibung der Lagerkammern“ [Asse 2009]. Dadurch wird der Zeitraum vom Stichtag für die Hohlraumbilanz der ELK, die der Unterlage zu Grunde liegt, bis zum Zeitpunkt der Stilllegung des Grubenbereiches unterhalb 700 m Teufe – d. h. hier nach der Gegenflutung der LAW-ELK – vernachlässigt. Infolge dessen wird die Hohlraumkonvergenz der ELK für diesen Zeitraum nicht berücksichtigt, so dass alle Hohlraum- bzw. Lösungsvolumina geringfügig überschätzt werden. Die Überschätzung liegt innerhalb der Bandbreite der Ungewissheiten für die betroffenen Volumina.

Bezüglich der kammerspezifischen Hohlraum- und Lösungsvolumina sowie der eingelagerten stofflichen und radionuklidspezifischen Inventare gibt es keine Unterschiede zu denen, die in Analysen zum geochemischen Milieu [ALSA 2011b] zur Gasbildung [ALSA 2011c] und zum Radionuklid-Quellterm [GRS/AF 2014] verwendet wurden.

Die folgenden Abb. 1 und Abb. 2 deuten schematisiert die kammerspezifische Situation in den LAW-ELK nach der Verfüllung mit Ca-Depot an; in den Abbildungen wie in den Untersuchungen dieser Studie wird jedoch angenommen, dass anstatt der Mg-Depots nunmehr Ca-Depots in die ELK eingebracht werden. In den ELK 2/750(Na2), 6/750 und 7/750 wird keine Nachverfüllung mit Ca-Depot erfolgen, da hier keine unverfüllten Resthohlräume vorhanden sind [Asse 2009]. In den ELK 8/750 und 10/750 sind ebenfalls keine unverfüllten Resthohlräume ausgewiesen [Asse 2009]. Im Rahmen der Notfallmaßnahme wird in beiden ELK ggf. der Versuch unternommen, Hohlräume





Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 18 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

in den Firstspalten – sofern noch nicht konvergiert – zu erreichen und zu verfüllen. Dies ist hier angedeutet. Da das Antreffen von Firstspalten schon allein aufgrund des relativ langen Zeitraums bis zur Stilllegung als wenig wahrscheinlich bzw. unwahrscheinlich eingeschätzt wird, wird in den Untersuchungen angenommen, dass in diese Einlagerungskammern kein Ca-Depot eingebracht wird.

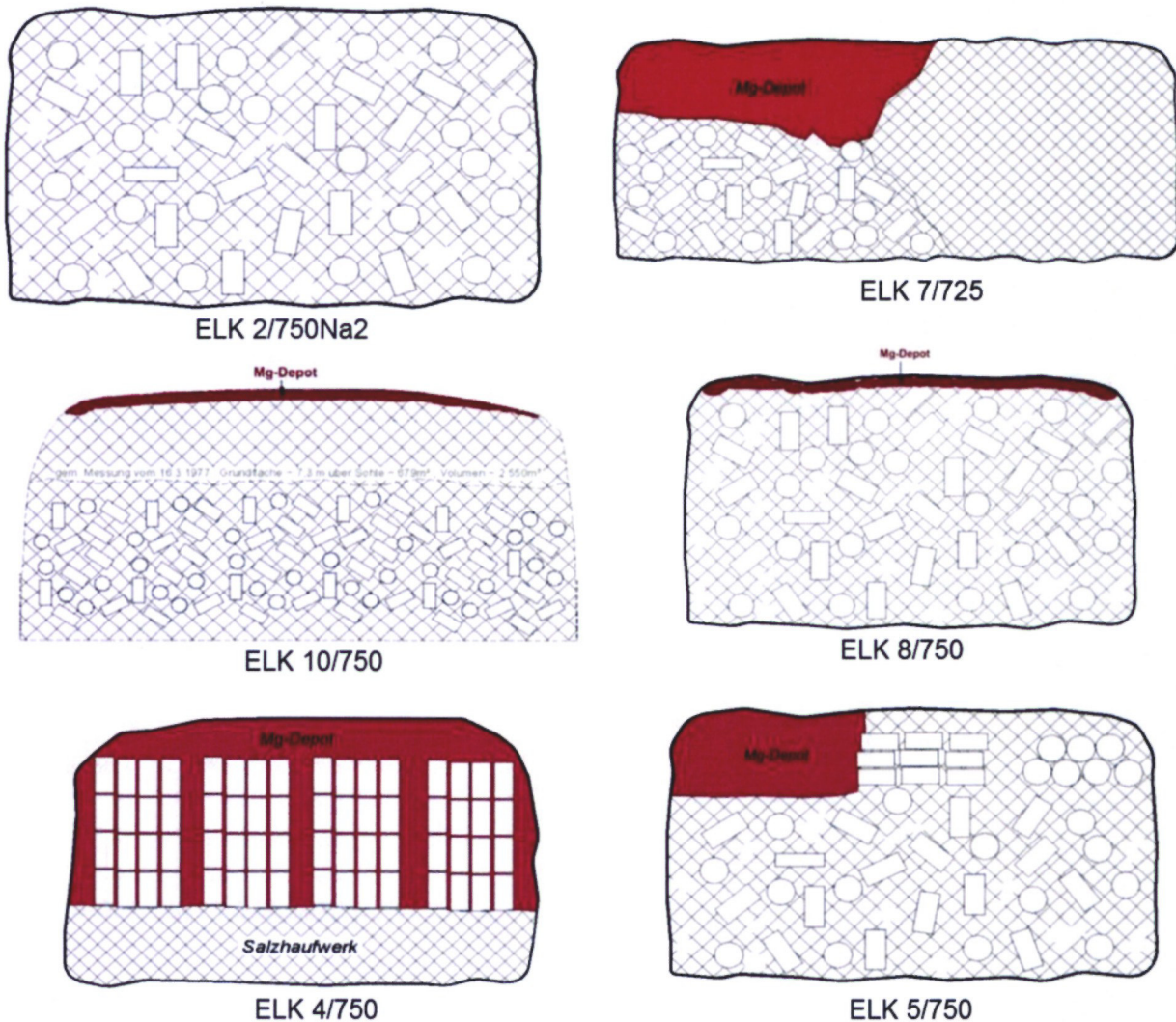
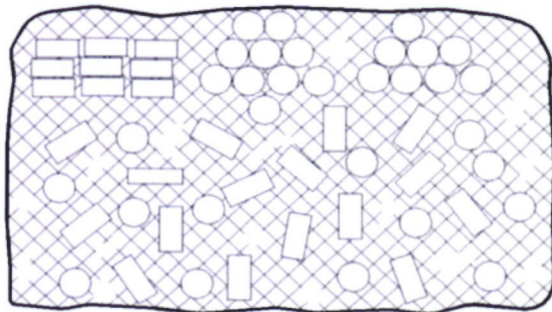
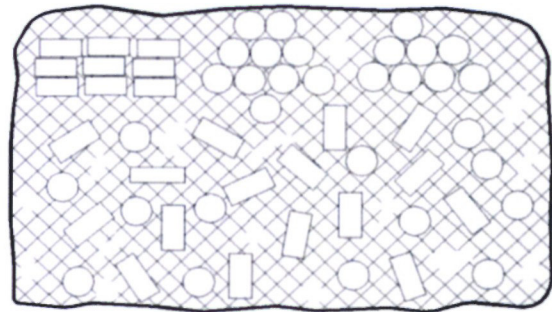


Abb. 1 (a) Situation in den LAW-Einlagerungskammern nach der Verfüllung mit Ca-Depot, schematisiert in Anlehnung an [Asse 2009].

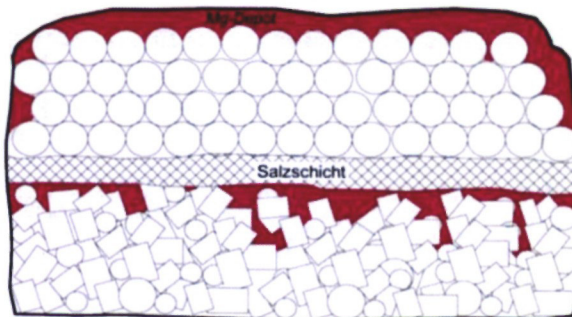




ELK 6/750



ELK 7/750



ELK 11/750



ELK 12/750



ELK 2/750



ELK 1/750

Abb. 2 (b) Situation in den LAW-Einlagerungskammern nach der Verfüllung mit Ca-Depot, schematisiert in Anlehnung an [Asse 2009].





Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 20 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

## 5 GENERELLE ENTWICKLUNG DES GEOCHEMISCHEN MILIEUS IN DEN EINLAGERUNGSKAMMERN MIT CALCIUM-DEPOT

### 5.1 GRUNDLEGENDE ANGABEN ZUR SYSTEMENTWICKLUNG

Die folgende Beschreibung der generell möglichen Entwicklungen des geochemischen Milieus in den LAW-Einlagerungskammern bei Annahme einer Verfüllung der Resthohlräume mit Ca-Depot berücksichtigt Erkenntnisse aus früheren Sicherheitsbetrachtungen des HMGU [INE 2006a], [INE 2006b] sowie aus ersten Analysen zu möglichen Systementwicklungen in LAW-ELK unter Berücksichtigung von Vorsorge- und Notfallmaßnahmen [ALSA 2011b], [ALSA 2011c], [GRS/AF 2014].

In den folgenden Kapiteln 5.2 und 5.3 werden die Prozesse und die Systementwicklungen vereinfacht und schematisiert dargestellt; das dient dem generellen Überblick. Auf kammer-spezifische Besonderheiten wird noch nicht eingegangen; dies erfolgt in Kapitel 6.

### 5.2 CHEMISCHE PROZESSE IN DEN EINLAGERUNGSKAMMERN

Generell sind die Kammerinhaltsstoffe und die Versatzstoffe (bzw. die Elemente) in lokale Stoffkreisläufe eingebunden, die die Zusammensetzung von Feststoffen und Fluidphasen bestimmen. Die vielfältigen, gekoppelten chemischen Prozesse, die die Zusammensetzung der Lösung sowie die Mobilisierung und Rückhaltung der Radionuklide bestimmen, sind im Detail sehr komplex. Dennoch lassen sich die Entwicklungen im System ELK auf wenige grundlegende Prozesse zurückführen. Im Folgenden werden die das geochemische Milieu und die Schadstoffmobilisierung dominierenden Prozesse beschrieben.

Das chemische Milieu wird durch Stoffmengen und chemische Zusammensetzungen sowie die Mengenverhältnisse von festen, flüssigen und gasförmigen Kammerinhaltsstoffen bestimmt. Einige wichtige Parameter sind die Konzentration der Hauptlösungskomponenten Magnesium, Calcium, Natrium, Chlorid, Sulfat und (anorganischer) Kohlenstoff bzw. Carbonat sowie der  $pH_m$ -Wert und das Redoxpotenzial der Lösungen. Ebenfalls von Bedeutung sind verfügbare und sich bildende Festphasen. Die relevanten chemischen Prozesse in den Lösung-Feststoff-Systemen der ELK sind

- die Korrosion von Eisen und anderen Metallbestandteilen,
- die Korrosion von Zementstein in den Abfallgebänden und im Ca-Depot,
- die Degradation von organischen Bestandteilen,
- die Umlösung von Salzmineralen im Versatz und im anstehenden Gestein.

Die *Eisenkorrosion* der Abfallbehälter und der Metallbestandteile in der Abfallmatrix findet schon seit der Einlagerung statt, denn die Abfallprodukte sind seitdem Feuchtigkeit aus der Grubenluft und Grubenlösungen ausgesetzt. Die Korrosionsprozesse erfolgen vor der Stilllegung bei zumeist oxidierenden Bedingungen, ohne relevante Bildung von Wasserstoff. Die aerobe Korrosion ist dominierend, da Grubenluft – auch ohne Bewetterung – in die Einlagerungskammern eingetragen





Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 21 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

wird. Luft bzw. Sauerstoff wird nach der Stilllegung wahrscheinlich in wenigen Jahren verbraucht<sup>4</sup>. Dadurch stellt sich ein anaerobes Milieu ein, in dem die Eisenkorrosion intensiver fortschreitet und nunmehr auch bedeutende Mengen Wasserstoffgas gebildet werden. Durch die Eisenkorrosion werden sowohl Fe(II)- und Fe(III)-Phasen als auch Fe(II)/Fe(III)-Mischphasen gebildet. Im Verlauf der anaeroben Korrosion werden sich aufgrund der geringeren Löslichkeiten von Fe(III)-Phasen wahrscheinlich hohe Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Verhältnisse in Lösung bilden. Es ist wahrscheinlich, dass sich langfristig reduzierende Redoxbedingungen stabilisieren, welche durch die Anwesenheit bzw. die Löslichkeiten von festen Eisenkorrosionsprodukten – und nicht durch Wasserstoffgas – kontrolliert werden [INE 2006a].


Wenn die MgCl<sub>2</sub>-reiche Lösung an die Abfallgebände und das Ca-Depot gelangt, setzt ausgehend von Kontaktstellen und Rissen die *Zementkorrosion* ein. Dabei gerät die Lösung mit Zement und dessen Ca-reicher Porenlösung (pH<sub>m</sub> ≈ 13) in Kontakt. Bereits nach Tagen setzt diffusiver Transport ein, wobei vor allem Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> aus der Lösung in den Zement eindringen sowie Ca<sup>2+</sup> und OH<sup>-</sup> aus dem Zement in die umgebende Lösung gelangen. Infolge dessen bilden sich in der ELK CaCl<sub>2</sub>-reiche Lösungssysteme mit hydratisierten Ca-Silicaten (C-S-H), Ca-Oxychloriden, Ca-Sulfat und Brucit [INE 2006a], [ALSA 2011b]. Der pH<sub>m</sub>-Wert der Lösung bleibt zumeist stark alkalisch (pH<sub>m</sub> ≈ 11). In der Folge werden vor allem CSH-Phasen umgesetzt und Ca-Sulfate gebildet, wodurch sich das Feststoffvolumen im Porenraum vergrößern kann und die Zementmatrix zerstört wird. Gleichzeitig sinkt der pH<sub>m</sub>-Wert. Der gebildete Brucit bleibt in den Lösung-Feststoff-Systemen mit pH<sub>m</sub> > 9 chemisch stabil.

Die Abfälle enthalten organische Bestandteile, vor allem Zellulose und Kunststoffe. Es liegen auch beträchtliche Menge an Oxidationsmitteln, insbesondere Nitrat und Sulfat, vor. Bei hinreichendem Angebot von Wasser bzw. Luftfeuchte setzen daher *mikrobielle Abbauprozesse* der organischen Bestandteile durch Hydrolyse ein. Anfangs dominieren aerobe Mikroben. Mit dem Verbrauch des Luftsauerstoffs verändern sich die Lebensbedingungen für die Mikroben, so dass sich die Populationen ändern. Es dominieren nun Mikrobenstämme die anaerobe Bedingungen favorisieren. Mittelfristig werden Organika über zumeist metastabile Abbauprodukte bis zu anorganischem Kohlenstoff umgesetzt. Dabei werden Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Methan (CH<sub>4</sub>) gebildet. CO<sub>2</sub> geht größtenteils in Lösung, wird aber quantitativ durch Ca<sup>2+</sup>-, Mg<sup>2+</sup>-, und Fe<sup>2+</sup>-Ionen als Carbonat gefällt [INE 2006a], [ALSA 2011b]. Der pH<sub>m</sub>-Wert der Lösung kann nunmehr auf unter 9 fallen. Brucit wird chemisch instabil, so dass sich hydratisierte Mg-Silicate (M-S-H-Phasen) und Mg-Oxychloride (Sorelphasen) bilden. Im alkalischen Milieu pH<sub>m</sub> < 9 sind Sorelphasen stabil. Bei Überschuss von CO<sub>2</sub> in der Massenbilanz eines Lösung-Feststoff-Systems werden die Ca- und Mg-Festphasen chemisch instabil und die gelösten Ca<sup>2+</sup>-, Mg<sup>2+</sup>-, und Fe<sup>2+</sup>-Ionen langfristig durch Carbonatisierung verbraucht. Die Konzentration an CO<sub>2</sub> in Lösung wird signifikant ansteigen (Kohlensäure) und der pH<sub>m</sub>-Wert in den neutralen bis sauren Bereich (pH<sub>m</sub> < 7) sinken. Durch die Korrosion von Zement ändert sich die Lösungszusammensetzung in den ELK gegenüber der Flutungslösung signifikant, so dass Kalisalze – wie z. B. Polyhalit oder Kieserit – chemisch instabil sind. Die Umlösung von Kalisalzmineralen im anstehenden Gestein und im Versatz kann einsetzen.

Die Reaktionskinetik der chemischen Prozesse ist unterschiedlich. Während die Umsetzung von Zement und Salzmineralen nur weniger Jahre bis Jahrzehnte bedarf, dauert die umfassende Umsetzung von Eisen und organischen Bestandteilen bis zum CO<sub>2</sub> Jahrhunderte bis Jahrtausende. Demnach wird sich in ELK zunächst ein Milieu bilden, welches durch umgesetzte Stoffmengen von Zement und Salzmineralen bestimmt wird ohne dass bereits erhebliche Mengen an CO<sub>2</sub> gebildet wurden. Es wird in der Folge als „frühes Milieu“ bezeichnet. Mit der Zeit kann sich das Milieu einer

<sup>4</sup> Abschätzung, da keine gesicherten kammerspezifischen Erkenntnisse über diese Zeitdauer vorliegen.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 22 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

ELK jedoch signifikant ändern, insbesondere durch fortschreitende Umsetzung von organischen Bestandteilen zu CO<sub>2</sub> und Lösungsaustausch. Letzterer ist auch bei geringen Volumenströmen nicht auszuschließen, wenn Lösungszuflüsse über lange Zeiträume anhalten [INE 2006b]. Das Milieu, das eine umfassende Umsetzung von organischen Bestandteilen zu CO<sub>2</sub> und Lösungsaustausch über vergleichsweise lange Zeiträume berücksichtigt, wird als „spätes Milieu“ bezeichnet.

Hinsichtlich der Lösungszuflüsse und -abflüsse von ELK werden nur Strömungsmuster einbezogen, die bei der Umsetzung der Vorsorgemaßnahmen gemäß [BfS 2010] eintreten können<sup>5</sup>. Da sich sowohl die Stoffmengen der Kammerinhaltsstoffe und deren Umsetzungsraten als auch der Lösungsaustausch in den ELK unterscheiden, werden unterschiedliche Milieuentwicklungen in den ELK erwartet.

### 5.3 GENERELLE ENTWICKLUNG DES GEOCHEMISCHEN MILIEUS IN DEN EINLAGERUNGSKAMMERN

In diesem Abschnitt wird ein Überblick zu o. g. relevanten chemischen Prozessen gegeben, wenn diese für die Nachvollziehbarkeit der Entwicklung des geochemischen Milieus und für die Ableitung der maximal möglichen Elementkonzentrationen von Americium (Am), Plutonium (Pu), Thorium (Th) und Uran (U) notwendig sind.

#### 5.3.1 Stilllegungsphase vor der Gegenflutung

In den ELK herrschen aufgrund des kontinuierlich anhaltenden Luftaustausches mit der bewetterten Grube, welcher durch die atmosphärischen Luftdruckschwankungen (auch ohne Bewetterung) verursacht wird, überwiegend oxidierende Verhältnisse vor. Aerobe Korrosion an den Behältern findet statt. In Abfällen mit einem Wasseranteil von mehr als ca. 10 % beginnen aerobe mikrobielle Abbauprozesse von organischen Bestandteilen, wie Hydrolyse. Dadurch werden vor allem H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> gebildet, so dass aerobe Abbauprozesse weiter fortschreiten bis Sauerstoff als Oxidationsmittel aufgebraucht ist. In wenigen noch „dichten“ Abfallbehältern können reduzierende Verhältnisse vorliegen.


In den zementierten Abfallgebänden liegen stark alkalische, Ca-reiche Porenlösungen (pH<sub>m</sub> ≈ 13) vor, in den nicht zementierten Gebäuden werden eher schwach alkalische bis schwach saure Porenlösungen erwartet.

Durch die Korrosion der Behälter können nicht fixierte Radionuklide, wie Cs-137, bereits in die Grubenlösungen gelangen [TUC 2009]. Dagegen bleiben die in Matrices fixierten Radionuklide weitgehend immobil. Relevante Inventare an Am, Pu, Th und U<sup>6</sup> liegen nur in zementierten Abfallgebänden oder Gebäuden mit VBA vor.

<sup>5</sup> Zur Variabilität des Strömungsmusters im Nahbereich der ELK bei Umsetzung der Vorsorgemaßnahmen gemäß [BfS 2010] wurden bisher keine Sensitivitätsbetrachtungen durchgeführt, so dass viele Möglichkeiten der Lösungszuflüsse zu und aus den ELK qualitativ einbezogen werden. Eingrenzungen bezüglich der Strömungsrichtungen und Volumenströme aufgrund von Ergebnissen aus Modellrechnungen sind daher nicht möglich. Erfahrungswerte aus früheren Sicherheitsanalysen werden jedoch in die Überlegungen einbezogen.

<sup>6</sup> Diese Elemente werden bei den Betrachtungen zum Radionuklid-Quellterm berücksichtigt, Begründung für die Auswahl siehe [GRS/AF 2014].



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachtanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 23 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

### 5.3.2 Stilllegungsphase während der Gegenflutung

Während der Gegenflutung der Einlagerungskammern werden Gase und Gasgemische, wie Luft und CO<sub>2</sub>, aus diesen verdrängt oder durch den Anstieg des Fluiddrucks komprimiert. Die Abfallgebinde treten mit MgCl<sub>2</sub>-reicher Lösung in Kontakt, die Lösung dringt in die Porenräume der Zementmatrizes und der Ca-Depots ein. Dadurch beginnt deren Korrosion und Auslaugung.

Nahe den zementierten Abfallgebänden und Ca-Depots liegen weiterhin stark alkalische Lösungen vor, nahe den nicht zementierten Abfallgebänden eher schwach alkalische bis saure Lösungen (ähnlich der Flutungslösung). Da relevante Inventare an Am, Pu, Th und U ausschließlich in zementierten Abfallgebänden fixiert sind, wird deren Mobilisierung<sup>7</sup> im Kontakt mit stark alkalischer Lösung beginnen.

Mit der Gegenflutung setzen sich zunächst aerobe Korrosion und Degradation fort. Es wird weiterhin vor allem CO<sub>2</sub> gebildet. Die Komponenten der Gasphase werden nun überwiegend im Porenraum der Gebinde und des Versatzes gespeichert und nach und nach – entsprechend dem zunehmenden Fluiddruck – komprimiert. Die Redoxverhältnisse in den ELK ändern sich nicht entscheidend. Es liegen zumeist oxidierende Verhältnisse vor, außer in wenigen noch „dichten“ Abfallbehältern mit reduzierenden Verhältnissen.

Löslichkeiten der redoxsensitiven Elemente Pu, Np und U werden bei oxidierenden bis neutralen Redoxverhältnissen von Pu(V)-, Np(V)- bzw. U(VI)-Lösungsspezies<sup>8</sup> dominiert, die Löslichkeiten der nicht redoxsensitiven Elemente Am und Th von Am(III)- bzw. Th(IV)-Lösungsspezies.

### 5.3.3 Frühe Phase nach der Gegenflutung

Nach der Gegenflutung wird der verbliebene Sauerstoff nach und nach durch aerobe Korrosion und Degradation verbraucht, so dass das Redoxpotenzial in den ELK stetig abnimmt. Die Zeitdauer der aeroben Phase in den ELK ist nicht sicher bekannt; es wird von einigen Monaten bis wenigen Jahren nach der Gegenflutung der Einlagerungskammern ausgegangen [ALSA 2011c].


Nach dem Verbrauch von Sauerstoff schlagen die Redoxverhältnisse um und stabilisieren sich im reduzierenden Bereich. Der Abbau des organischen Materials und – in stärkerem Ausmaß – die Metallkorrosion setzen sich unter anaeroben Bedingungen fort, infolge dessen größere Mengen Wasserstoffgas (H<sub>2</sub>) gebildet werden.

In den zementierten Abfallgebänden und Ca-Depots (Zementporenraum) und in deren Nähe liegen weiterhin stark alkalische Lösungen vor, die durch fortschreitende Zementkorrosion auch in der gesamten ELK an Einfluss gewinnen. Es wird erwartet, dass sich lokal unterschiedliche Lösungszusammensetzungen durch advective bzw. konvektive Lösungsbewegung und Diffusion in einer ELK angleichen. Über die Zeitdauer dafür gibt es keine gesicherten Erkenntnisse. Es wird davon ausgegangen, dass die lokalen Unterschiede der Lösungszusammensetzung in einer ELK nach einigen Jahren sehr gering sind.

<sup>7</sup> Unter Mobilisierung ist das Herauslösen von Elementen aus der Abfallmatrix zu verstehen. Die quasi simultan stattfindenden Prozesse Sorption und Ausfällung werden bei gelösten Stoffmengen (Konzentration) mit berücksichtigt.

<sup>8</sup> Untergeordnet können auch bereits stabile Pu(IV)- bzw. U(IV)-Lösungsspezies vorkommen.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 24 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

In ELK mit einem hohen Verhältnis von Zementmenge zu Lösungsmenge werden sich stark alkalische  $\text{CaCl}_2$ - bzw.  $\text{NaCl}$ -reiche Lösungssysteme einstellen und stabilisieren. In ELK mit vergleichsweise geringem Verhältnis von Zementmenge zu Lösungsmenge und hohem Inventar an Organika können sich mittelfristig  $\text{MgCl}_2$ -reichere Lösungssysteme mit geringerem  $\text{pH}_m$ -Wert entwickeln, weil die mikrobiellen Abbauprozesse fortschreiten. Elektronakzeptoren für diese mikrobiellen Abbauprozesse, wie Nitrat, Sulfat und Eisen-III, sind zumeist ausreichend vorhanden. Über Zwischenprodukte, wie organische Säuren, entstehen anorganische Kohlenstoffverbindungen und  $\text{CO}_2$  bzw. Carbonat-Verbindungen in Lösung. Durch Carbonatfällung werden die Konzentrationen an gelöstem  $\text{CO}_2$  bzw. Carbonaten in  $\text{CaCl}_2$ - bzw.  $\text{MgCl}_2$ -reichen Lösungen in der frühen Phase nach der Gegenflutung auf einem sehr niedrigen Niveau begrenzt, siehe [INE 2006a], [ALSA 2011b]. Eine relevante Komplexierung von Actiniden durch organische Säuren und Carbonate wird in diesem Fall nicht erwartet [INE 2006a].

Im Kontakt mit  $\text{CaCl}_2$ -reichen bzw. an  $\text{MgCl}_2$  und an  $\text{MgSO}_4$ -untersättigten Lösungen sind einige Kalisalze, wie z. B. Polyhalit, Kieserit oder Carnallit, chemisch instabil. Die Minerale kommen im anstehenden Gestein und Salzversatz einiger ELK vor und werden gelöst. Infolge dessen ändern sich nicht nur die Feststoffe sondern auch die Lösungszusammensetzungen. Letztere können deutlich Ca-ärmer und Mg-reicher werden.


Die zeitliche Entwicklung des Milieus bzw. der Lösungszusammensetzung hängt von der Kinetik der o. g. Prozesse, den Umsetzungsraten und den kammerspezifischen Stoffmengen ab. Während die Korrosion von Zement, gebildetem Brucit und chemisch instabilen Salzmineralen nur weniger Jahre bis Jahrzehnte bedarf, dauern die umfassende Korrosion der Metalle und die mikrobielle Degradation des Großteils des organischen Kohlenstoffs zu  $\text{CO}_2$  zumindest Jahrhunderte. Nach den Erkenntnissen aus [INE 2006a], [ALSA 2011b] und [GRS/AF 2014] werden im frühen Milieu durch die Umsetzung von Zement, Brucit und Kalisalzen bei weitgehender Carbonatisierung des gelösten  $\text{CO}_2$  bzw. der gelösten Carbonat-Verbindungen

- stark alkalische  $\text{CaCl}_2$ -reiche oder  $\text{NaCl}$ -reiche Lösungen ( $\text{pH}_m > 10$ ),
- alkalische  $\text{CaCl}_2$ - $\text{NaCl}$ -reiche Lösungen ( $\text{pH}_m \sim 9$ ) sowie
- alkalische  $\text{MgCl}_2$ -reiche Lösungen ( $\text{pH}_m < 9$ )

entstehen. Die Stoffmengenverhältnisse von Zement, Kalisalzen und Lösung bestimmen Lösungszusammensetzung und  $\text{pH}_m$ -Wert in den ELK. Gelöstes  $\text{CO}_2$  bzw. gelöste Carbonat-Verbindungen sind auf ein sehr niedriges Konzentrationsniveau begrenzt, so dass neutrale und saure Lösungen auszuschließen sind.

Bei reduzierenden Redoxverhältnissen sind die Lösungsspezies der redoxsensitiven Elemente U, Np und Pu mit hohen Oxidationsstufen nicht mehr stabil. Es dominieren nunmehr Lösungsspezies der Oxydationsstufen U(IV), Np(IV) und Pu(IV) und bestimmen die Löslichkeiten. Diese sind in der Regel geringer als bei hohen Oxydationsstufen (bei ähnlicher Lösungszusammensetzung) [INE 2006a], wodurch ein Teil der bei oxidierenden Bedingungen gelösten Stoffmengen wieder immobilisiert würde. Die Bildung von Pu(III)-Festphasen bei stark reduzierenden Verhältnissen wird als unwahrscheinlich eingeschätzt. Pu(III)-Lösungsspezies können sich dagegen bilden. Die Löslichkeiten der nicht redoxsensitiven Elemente Am und Th werden weiterhin von Am(III)- bzw. Th(IV)-Spezies bestimmt.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 25 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

### 5.3.4 Späte Phase nach der Gegenflutung (Langzeitentwicklung)

Die anaerobe Metallkorrosion und die Degradation von organischen Bestandteilen schreiten unter den reduzierenden Bedingungen weiter fort. Die chemischen Prozessabläufe verlaufen ähnlich denen in der frühen Phase nach der Gegenflutung. Bei Anwesenheit von Wasserstoffgas kann ein Teil des  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CH}_4$  (Methanogenese) umgesetzt werden [ALSA 2011c]. Es wird aber auch weiterhin  $\text{CO}_2$  gelöst, welches – solange Ca-, Mg- und Fe-Ionen<sup>9</sup> in der Lösung vorkommen – als Carbonat ausgefällt werden [INE 2006a], [ALSA 2011b].

Neben den o. g. chemischen Prozessen der frühen Phase nach der Gegenflutung wirken langfristig weitere Prozesse auf das System ELK ein und können sich relevant auf das geochemische Milieu auswirken – vor allem Konvergenz und Lösungsaustausch in den ELK. Konvergenz bewirkt langfristig eine deutlich Verringerung des Poren- bzw. Lösungsvolumens in einer ELK, wodurch sich das Verhältnis von Feststoffmenge zu Lösungsmenge stetig erhöht. Der Effekt allein würde tendenziell die im frühen Milieu dominierenden, (stark) alkalischen  $\text{CaCl}_2$ -reichen Lösungssysteme „stabilisieren“. Durch die langzeitige Bildung von  $\text{CO}_2$  [ALSA 2011c] und dessen Ausfällung u. a. als Ca-Carbonat werden die Lösungen Ca-ärmer, wobei das Ausmaß der Verarmung an Calcium in den ELK variiert. Der Lösungsaustausch im Porenvolumen wird durch Lösungszuflüsse aus anderen Grubenbereichen in die ELK hervorgerufen, infolge dessen – ebenso durch Konvergenz und Gasspeicherung – auch Lösung abfließt. Zufließende Lösung kann sich in der Zusammensetzung von der Lösung in der ELK unterscheiden, so dass der Lösungsaustausch Veränderungen des Milieus hervorrufen kann. Beispielsweise wird in den ELK frühzeitig bis mittelfristig zumeist  $\text{CaCl}_2$ -reiche Lösung vorliegen vor allem nach dem Einbringen von Ca-Depot, in benachbarten Grubenbereichen – wie z. B. auf der liegenden 775-m-Sohle oder im Carnallit-Baufeld – eher  $\text{MgCl}_2$ -reiche Lösung. Es ist zu erwarten, dass  $\text{CaCl}_2$ -reiche Lösung aus den ELK abfließt und  $\text{MgCl}_2$ -reichere Lösung aus der übrigen Grube zufließt. Das Ausmaß der daraus resultierenden Änderung des Lösung-Feststoff-Systems in einer ELK hängt von der ausgetauschten Lösungsmenge und der Zusammensetzung der ab- und zufließenden Lösung ab. Lösungsaustausch kann auch bei geringer Lösungsbewegung von Bedeutung sein, da über lange Zeiträume relativ große und damit relevante Lösungsmengen ausgetauscht werden [INE 2006b]. Langzeitig werden sich die Lösungszusammensetzungen der ab- und zufließenden Lösung jedoch angleichen.


Wenn Lösung an  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{MgSO}_4$  untersättigt ist, können einige Kalisalze, wie z. B. Polyhalit, Kieserit oder Carnallit, im anstehenden Gestein und Salzversatz einiger ELK (um)gelöst werden. Infolge dessen ändern sich nicht nur die Feststoffe sondern auch die Lösungszusammensetzung, letztere kann deutlich Ca-ärmer und Mg-reicher werden.

Gelöstes  $\text{CO}_2$  bzw. gelöste Carbonat-Verbindungen bleiben auch langfristig auf sehr niedrige Konzentrationen begrenzt, sofern die Stoffmengen von Ca, Mg und Fe (Pufferpotenzial) in einer ELK größer sind als die an gelöstem  $\text{CO}_2$ . In den ELK, in denen aber die Stoffmenge an gelöstem  $\text{CO}_2$  größer ist als das Pufferpotenzial, werden sich langfristig saure  $\text{pH}_m$ -Werte einstellen. Im späten Milieu können nach den Erkenntnissen aus [INE 2006a], [ALSA 2011b] und [GRS/AF 2014]

- stark alkalische  $\text{CaCl}_2$ -reiche oder NaCl-reiche Lösungen ( $\text{pH}_m > 10$ ),
- alkalische NaCl-reiche Lösungen mit geringer  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration ( $\text{pH}_m \sim 9$ ),

<sup>9</sup> Infolge Eisenkorrosion gehen Fe-Ionen in Lösung und tragen u.a. zur Ausfällung von Karbonaten bei. Diese Reaktionen beeinflussen  $\text{pH}_m$ -Wert und Lösungszusammensetzung, können aber bei der chemischen Modellierung des Milieus nicht einbezogen werden, da geeignete Wechselwirkungsparameter für die Reaktionen mit Fe-Ionen in hochsalinaren Lösungen nicht vorliegen.




 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachtanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 26 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

- alkalische  $MgCl_2$ -reiche Lösungen ( $pH_m < 9$ ),
- saure Lösungen ( $pH_m < 7$ )

entstehen. Die Stoffmengenverhältnisse von Zement, Kalisalzen, anorganischem Kohlenstoff und  $MgCl_2$ -reicher Lösung bestimmen die Lösungszusammensetzungen und  $pH_m$ -Werte in den ELK. Gelöstes  $CO_2$  bzw. gelöste Carbonat-Verbindungen werden bei hinreichendem Pufferpotenzial auf sehr niedrige Konzentrationen begrenzt. Bei unzureichendem Pufferpotenzial nimmt dagegen die Carbonat-Konzentration (Kohlensäure) in der Lösung und Gasphase deutlich zu, infolge dessen der  $pH_m$ -Wert der Lösung in den sauren Bereich absinkt.

Bei langfristig reduzierenden Redoxverhältnissen dominieren bei den redoxsensitiven Elementen U, Np und Pu weiterhin die Lösungsspezies der Oxydationsstufen U(IV), Np(IV) und Pu(IV) und bestimmen die Löslichkeiten. Die Bildung von Pu(III)-Festphasen durch stark reduzierende Verhältnisse ist weiterhin unwahrscheinlich. Pu(III)-Lösungsspezies können sich dagegen bilden. Die Löslichkeiten der nicht redoxsensitiven Elemente Am und Th werden langfristig von Am(III)- bzw. Th(IV)-Spezies bestimmt.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 27 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

## 6 MODELLRECHNUNGEN ZUR KAMMERSPEZIFISCHEN ENTWICKLUNG DES GEOCHEMISCHEN MILIEUS

### 6.1 BETRACHTETE PROZESSE DER MILIEUENTWICKLUNG

Die chemischen Prozesse, welche die Entwicklung des geochemischen Milieus in den ELK im relevanten Ausmaß beeinflussen und in den Modellrechnungen Berücksichtigung finden, sind im vorangegangenen Kapitel genannt:

- die Korrosion des Zementsteins in den Abfallgebinden,
- die Umsetzung des Depotmaterials,
- die Umlösung von Salzmineralen,
- die Korrosion von Eisen und anderen Metallen sowie
- die mikrobielle Degradation von organischen Bestandteilen.


Im Kontext der Modellrechnungen wird als chemisches Milieu die Gesamtheit der durch die Gasbildung induzierten Entwicklung der Lösungsspeziationen in Ionen und Komplexen in einer ELK verstanden, aus der sich dann geochemische Parameter, wie z. B. der  $pH_m$ -Wert, die Ionenstärke oder das Redoxpotential ergeben. Das Milieu schließt die Speziationen der reaktiven Mineral- bzw. Festphasen, die sich in Kontakt mit der Lösung bilden, mit ein.

Die genannten Prozesse der Milieuentwicklung werden in einer Kombination aus kinetischen Gasbildungsrechnungen mit dem Programm GASGEN (Kapitel 6.2) und detaillierten Speziationsrechnungen mit dem geochemischen Programm PHREEQC (Kapitel 6.3) betrachtet.

Das entscheidende Bindeglied zwischen der Gasbildung und der Lösungsspeziation in den ELK bildet die gebildete Menge  $CO_2$ . Diese wichtige Schnittstelle zwischen der Gasbildung und Lösungsspeziation ist in [ALSA 2011d] erklärt und wird hier nur verkürzt dargelegt: Die  $CO_2$ -Menge ist einer der Ausgabeparameter des numerischen Modells zur Berechnung der Gasbildung im Rechenprogramm GASGEN, das die verschiedenen gasbildenden Prozesse über kinetische Reaktionen erster Ordnung abbildet (detailliert erläutert in [ALSA 2011c]). Die mit GASGEN berechnete  $CO_2$ -Menge wird als Antrieb der Milieuentwicklung in den Speziationsrechnungen mit PHREEQC verwendet. Das gebildete  $CO_2$  bewirkt dabei eine signifikante Änderung des Milieus in den ELK, vor allem der Lösungszusammensetzung und des pH-Werts. Sollte die gesamte Pufferkapazität in einer ELK nicht ausreichen, das sich bildende  $CO_2$  quantitativ auszufällen bzw. zu puffern, könnte es zur Versauerung des Milieus kommen. Die detaillierte Lösungsspeziation eines Elements oder auch eines Radionuklids in den ELK und auch chemische Prozesse, die zur Neubildung oder Auflösung von Mineralen führen, hängen von der Lösungszusammensetzung und vom pH-Wert ab, die sich durch „Titration“ von  $CO_2$  zum System ELK verändern.

Diese Schnittstelle entspricht der nicht-iterativen Kopplung zwischen den geochemischen Modellrechnungen und den Modellrechnungen zur Gasbildung, siehe auch die Kapitel 4.4 und 4.5 in [ALSA 2011d]. Der Vorteil der Methodik besteht im Abbau von Konservativität, da nicht instantan 100 % des organischen Kohlenstoffs in den ELK zu anorganischem Kohlenstoff in der Form von  $CO_2$  umgewandelt werden, sondern der Anteil des zu  $CO_2$  umgewandelten Kohlenstoffs für jede ELK individuell berechnet wird.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 28 von 83 Stand: 30.01.2016	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

## 6.2 BERECHNUNGEN ZUR GASBILDUNG

Da bei den Modellrechnungen zur Gasbildung in [ALSA 2011c] Mg-Depots berücksichtigt wurden, war es notwendig, neue Modellrechnungen mit Berücksichtigung von Ca-Depots durchzuführen. Die Ergebnisse werden im Anschluss an eine kurze Beschreibung der chemischen Prozesse, des Programm GASGEN und der Modellparameter dargestellt. Da die Berechnungen zur Gasbildung in [ALSA 2011c] für die ELK ohne Depot unverändert gültig sind, werden in diesem Kapitel nur ELK mit Depot diskutiert.

### 6.2.1 Chemische Prozesse der Gasbildung

Die chemischen Prozesse, die die Gasbildung in den ELK der Schachanlage Asse bestimmen, werden in [ALSA 2011c] eingehend diskutiert. Die Gasbildung wird dominiert durch die Metallkorrosion und den mikrobiellen Abbau des organischen Materials. Der Einfluss von Zement auf die gasbildenden Prozesse wurde auch in [ALSA 2011c] berücksichtigt, da die ELK bereits signifikante Mengen an Zement mit einer vergleichbaren mittleren Zusammensetzung in den Abfallgebänden enthalten, siehe Kapitel 6.3.2. Bei der Verwendung von Zement als Ca-Depot sind im Vergleich mit [ALSA 2011c] keine weiteren Materialien im geochemischen System einer Einlagerungskammer zu berücksichtigen. Daher sind auch keine zusätzlichen chemischen Prozesse der Gasbildung zu erwarten und die Gleichungen, die den Prozessen in [ALSA 2011b] zugrunde liegen, sind unverändert gültig. Die wichtigen geochemischen Prozesse, die zur Gasbildung beitragen, sind


- Metallkorrosion,
- Hydrolyse von organischen Abfallbestandteilen,
- Denitrifikation von organischen Abfallbestandteilen,
- Sulfatreduktion von organischen Abfallbestandteilen,
- Fermentation von organischen Abfallbestandteilen,
- Methanogenese,
- Carbonatfällung und
- Ausfällung von Sulfiden.

Bei der Abbildung der Gasbildung im Modell ist die Relevanz der einzelnen Prozesse von den Mengen der jeweiligen Reaktionspartner gesteuert. Dies rechtfertigt die Verwendung desselben Parametersatzes für die Reaktionskinetik wie in [ALSA 2011b]. Abweichend ist jedoch das Inventar der beteiligten Materialien, wie z. B. das Inventar an Zement bzw. Portlandit.

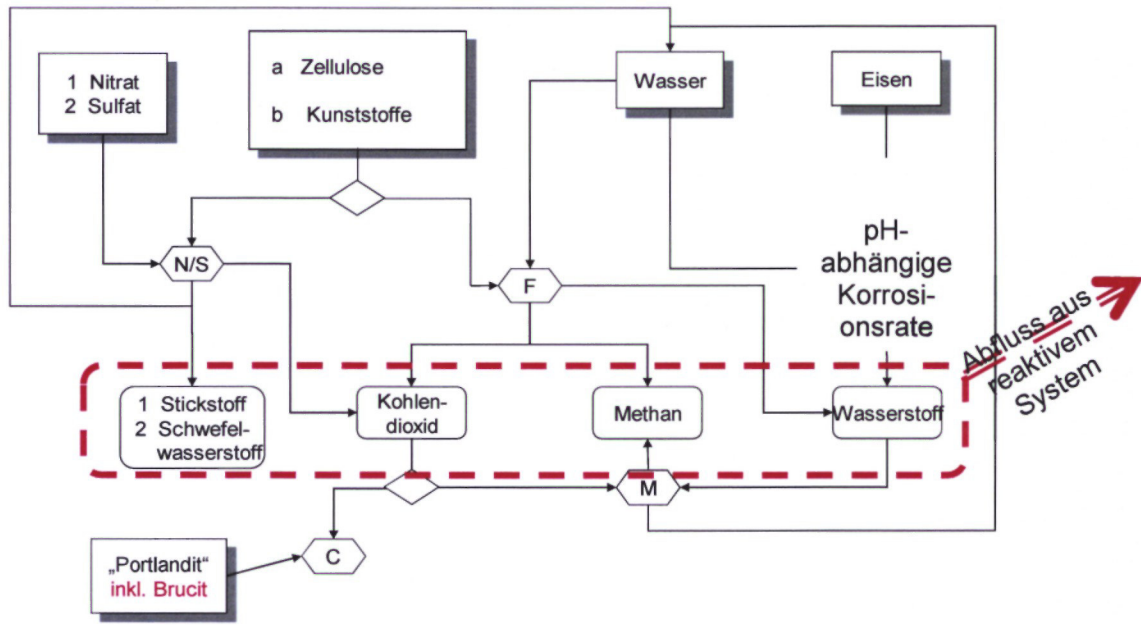
### 6.2.2 Programm GASGEN

Das Programm GASGEN ist in [ALSA 2011c] ausführlich beschrieben. Es löst das System gewöhnlicher Differentialgleichungen, welches die Kinetik der gasbildenden Reaktionen beschreibt, anhand der Anfangsbedingungen (Inventare) mit einem Cash-Karp-Runge-Kutta-Integrator mit adaptiver Schrittweitenkontrolle. Das Schema des Prozessgefüges in GASGEN ist in der Abb. 3 wiedergegeben: N steht für Denitrifikation, S für Sulfatreduktion, F für Fermentation, M für Metha-



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 29 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

nogenese, K für Korrosion und C für Carbonatisierung. Brucit (rot hervorgehoben) ist eine spezifische Erweiterung des Modells für Mg-Depot am Standort Asse.




Prozesse im Modell zur Prognose der Gasentwicklung

Abb. 3 Schema der in GASGEN berücksichtigten Prozesse, aus [ALSA 2011c].

In GASGEN wird sowohl das Ca-Depot PZ35 als auch der Zement in den Abfallgebinden anhand seiner Kapazität, CO<sub>2</sub>-Ionen zu binden und den pH-Wert zu puffern, charakterisiert. Der Zement wird anhand dieser Kriterien in äquivalente Mengen Modell-Portlandit und Sulfat umgerechnet, siehe [ALSA 2011c], Anhang A. Als weitere reaktive Komponenten werden den ELK im Modell initiale Inventare an Zellulose und Polymeren, als Modellstoffe für das organische Material, sowie Eisen, Nitrat und Wasser zugewiesen. Im Verlauf der Reaktionen können dann Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Methan (CH<sub>4</sub>), Stickstoff (N<sub>2</sub>), Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) gebildet werden.

Die probabilistische Betrachtung der Modellungewissheiten, wie in [ALSA 2011c] beschrieben, wird in dieser Studie angewendet. Es werden pro Einlagerungskammer 2000 Realisationen („samples“) mit unterschiedlichen Parametersätzen gerechnet, bei denen sowohl die Reaktionsraten als auch die initialen Inventare variiert werden. Diese Parametersätze werden mit dem Verfahren des „latin-hypercube samplings“ erstellt, welches eine abdeckende Beprobung des Parameterraums auch mit einer geringen Anzahl an Realisationen gewährleistet. Dabei wird jedem Parameter eine Wahrscheinlichkeitsverteilung zugeordnet, die die Häufigkeit bestimmt, mit der der Parameter einen Wert in einem bestimmten Intervall annimmt. Zusätzlich wird der Variationsbereich der Modellparameter noch von oberen und unteren Grenzwerten beschränkt. Mit diesem Verfahren entspricht der Median der resultierenden Parameterverteilung nicht notwendigerweise dem wahrscheinlichen



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>		
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 30 von 83 Stand: 30.01.2016
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	

sten Wert. Die Simulation mit den wahrscheinlichsten Parameterwerten wird im Folgenden als „deterministische“ Modellrechnung bezeichnet.

### 6.2.3 Stoffinventare und Modellparameter

Die gesamte Menge Zementstein im Modell ergibt sich aus der Summe des Zementsteins im Ca-Depot und in den Abfallgebinden. Es wird angenommen, dass der Zementstein im Depot und in den Abfallgebinden die gleichen Auswirkungen auf die Gasbildung haben.

Für die Modellrechnungen werden Modellparameter für die Reaktionskinetik und deren Wahrscheinlichkeitsverteilung aus [ALSA 2011c] übernommen. Zudem wird die Methodik zur Berechnung der Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Inventarparameter aus [ALSA 2011c] beibehalten. Die Variationsbandbreiten der Inventarparameter unterscheiden sich damit von den berücksichtigten Ungewissheiten bei den Speziationsrechnungen in Kapitel 6.3.3. Dieses Vorgehen ist dadurch gerechtfertigt, dass den Inventarparametern bei der Gasbildung im Unterschied zur Ungewissheitsanalyse bei der Lösungsspeziation Eintrittswahrscheinlichkeiten zugeordnet werden.

Gegenüber [ALSA 2011c] unterscheiden sich durch die Berücksichtigung von Ca-Depots anstelle von Mg-Depots die Inventare an Modell-Portlandit und Sulfat sowie deren Schwankungsbereiche. Die hier verwendeten initialen Inventare für Modell-Portlandit und -Sulfat sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

Tab. 2 Initiale Inventare an Modell-Portlandit und Modell-Sulfat.


ELK	Portlandit [mol]			Sulfat [mol]		
	unterer Grenzwert	wahrscheinlichster Wert	oberer Grenzwert	unterer Grenzwert	wahrscheinlichster Wert	oberer Grenzwert
7/725	$1,56 \cdot 10^7$	$2,07 \cdot 10^7$	$2,30 \cdot 10^7$	$1,03 \cdot 10^6$	$1,54 \cdot 10^6$	$2,04 \cdot 10^6$
4/750	$2,96 \cdot 10^7$	$3,88 \cdot 10^7$	$4,25 \cdot 10^7$	$1,22 \cdot 10^6$	$1,82 \cdot 10^6$	$2,42 \cdot 10^6$
5/750	$8,51 \cdot 10^6$	$1,14 \cdot 10^7$	$1,28 \cdot 10^7$	$7,89 \cdot 10^5$	$1,18 \cdot 10^6$	$1,57 \cdot 10^6$
11/750	$2,19 \cdot 10^7$	$2,94 \cdot 10^7$	$3,30 \cdot 10^7$	$1,21 \cdot 10^6$	$1,81 \cdot 10^6$	$2,41 \cdot 10^6$
12/750	$2,66 \cdot 10^7$	$3,51 \cdot 10^7$	$3,86 \cdot 10^7$	$1,15 \cdot 10^6$	$1,71 \cdot 10^6$	$2,28 \cdot 10^6$
2/750	$1,57 \cdot 10^7$	$2,08 \cdot 10^7$	$2,31 \cdot 10^7$	$6,84 \cdot 10^5$	$1,02 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^6$
1/750	$1,83 \cdot 10^7$	$2,42 \cdot 10^7$	$2,67 \cdot 10^7$	$8,22 \cdot 10^5$	$1,23 \cdot 10^6$	$1,63 \cdot 10^6$

### 6.2.4 Ergebnisse der Gasbildungsrechnungen

Der Ergebnisse der probabilistischen Modellrechnungen zur Gasbildung werden zunächst exemplarisch für die ELK 5/750 diskutiert. Die Darstellungen der Ergebnisse für die anderen ELK mit Ca-Depot befinden sich in Anhang A.

In Abb. 4 wird die zeitliche Entwicklung der gebildeten Gasmengen in der ELK 5/750 als Median der probabilistischen Rechnungen gezeigt. Die durchgezogenen Linien zeigen die Entwicklung der Gesamtmenge des jeweiligen Gases; die gestrichelten Linien die Gesamtmenge des jeweiligen Gases im reaktiven Volumen. Im unteren Bereich der Grafik (bei 30 mol) ist der Umschlagzeitpunkt



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>					
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.				
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	Seite: 31 von 83			
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016			

vom alkalischen zum sauren pH-Wert markiert. Der Bereich zwischen 5%- und 95%-Perzentil des Versauerungszeitpunkts ist als horizontale Linie gekennzeichnet. Abb. 5 zeigt die dazu gehörigen Gasbildungsraten. Aufgrund von berechneten Gasbildungsraten von 0 mol/a im Bereich des 5%-Perzentils nach 7800 Jahren sind die unteren Bandbreiten bei der Gesamtbildungsrate auf logarithmischen Achsen nicht darstellbar.

Die Gasphase in der ELK 5/750 wird während des Betrachtungszeitraumes mengenmäßig von Wasserstoff dominiert. Sobald der Modell-Portlandit – bzw. Zement – verbraucht ist, steigen die reaktive und die kumulative Gasmenge CO<sub>2</sub> sprunghaft an; es tritt „freies“ CO<sub>2</sub> in signifikanter Menge auf. Das bedeutet, dass CO<sub>2</sub> in die Gasphase freigesetzt wird, wodurch der pH-Wert bis in den sauren Bereich sinkt – im Median bei ca. 56 000 Jahren. Durch den resultierenden starken Anstieg der Korrosionsrate von Eisen wird das noch verbliebene Metall rasch korrodiert (siehe sprunghafte Verringerung der reaktiven Wasserstoffmenge). Infolge dessen kommt die Metallkorrosion zum Erliegen. Mit dem weitgehenden Verbrauch des Inventars an Zellulose bis ca. 40 000 Jahren nimmt die Gasbildung im Bewertungszeitraum deutlich ab. Mit dem Verbrauch des Inventars an Polymeren nach etwa 150 000 Jahren kommt die Gasbildung im Betrachtungszeitraum insgesamt zum Erliegen.

Im Anhang werden die zeitlichen Verläufe der Gasmengen und der Gasbildungsraten für die ELK 1/750, 2/750, 4/750, 7/725, 11/750 und 12/750 mit Ca-Depots dargestellt. Für die anderen ELK ohne Ca-Depot gelten die Entwicklungskurven aus [ALSA 2011c].

Die zeitliche Entwicklung der CO<sub>2</sub>-Bildung wird aus den o. g. Gründen der Schnittstelle mit den Berechnungen zur Entwicklung des geochemischen Milieus (siehe Kapitel 6.3.4) besonders beleuchtet. Die Menge CO<sub>2</sub>, die mit der Umsetzung des organischen Materials durch Fermentation, Nitrat- und Sulfatreduktion in einer ELK gebildet wird, hat einen entscheidenden Einfluss auf die Entwicklung des geochemischen Milieus. Im Modell errechnet sich die CO<sub>2</sub>-Menge aus der Bilanz des gebildeten CO<sub>2</sub>, des aus der ELK abgeflossenen CO<sub>2</sub> und des CO<sub>2</sub>, das der Menge des bei CO<sub>2</sub>-Pufferung aufgezehrten Modell-Portlandits (Carbonatisierung) entspricht.

Bei den probabilistischen Rechnungen muss die Bilanz jeweils für die einzelnen Realisationen gebildet werden, bevor die Auswertung der Perzentile erfolgt. Da in den probabilistischen Rechnungen auch das initiale Inventar gasbildender Materialien variiert wird, wird zur Ausweisung des prozentualen Anteils des gebildeten CO<sub>2</sub> – als Bezugswert für die Speziationsrechnungen – das Inventar des Referenzfalls verwendet. Damit kann die Menge des gebildeten CO<sub>2</sub> direkt als Menge des reagierten CO<sub>2</sub> in den Milieurechnungen verwendet werden.



Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 32 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		Stand: 30.01.2016

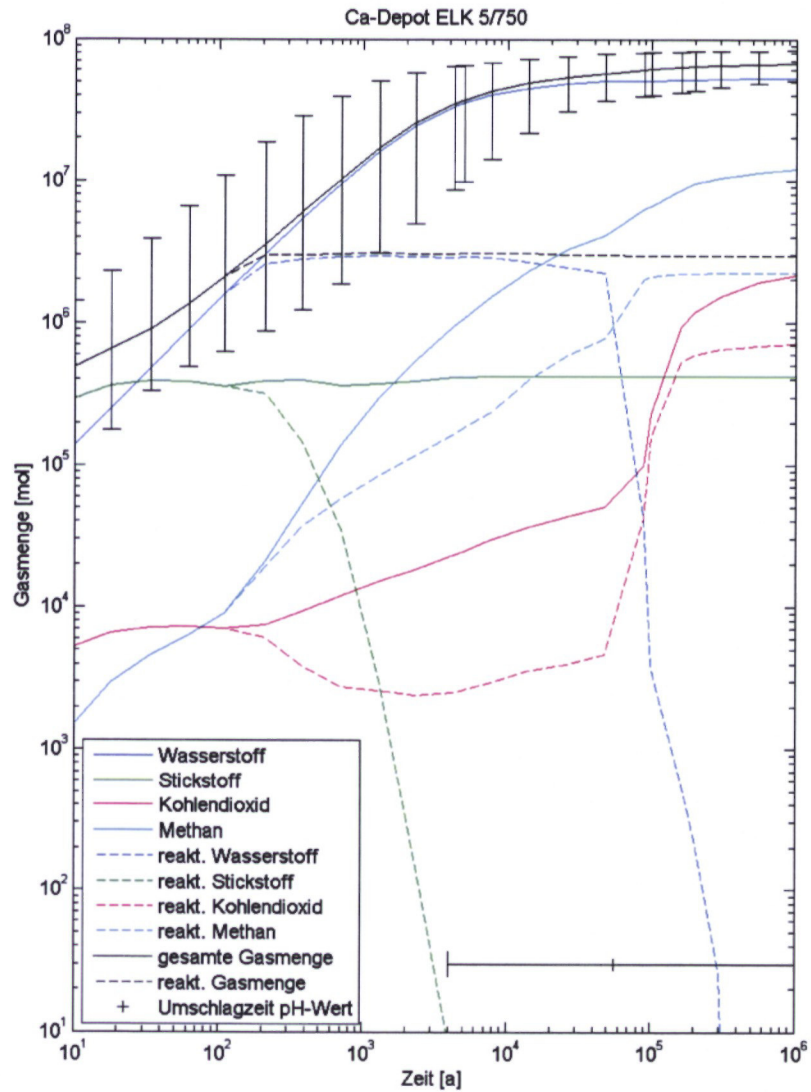


Abb. 4 Gasbildung in der ELK 5/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.





Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 33 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		Stand: 30.01.2016

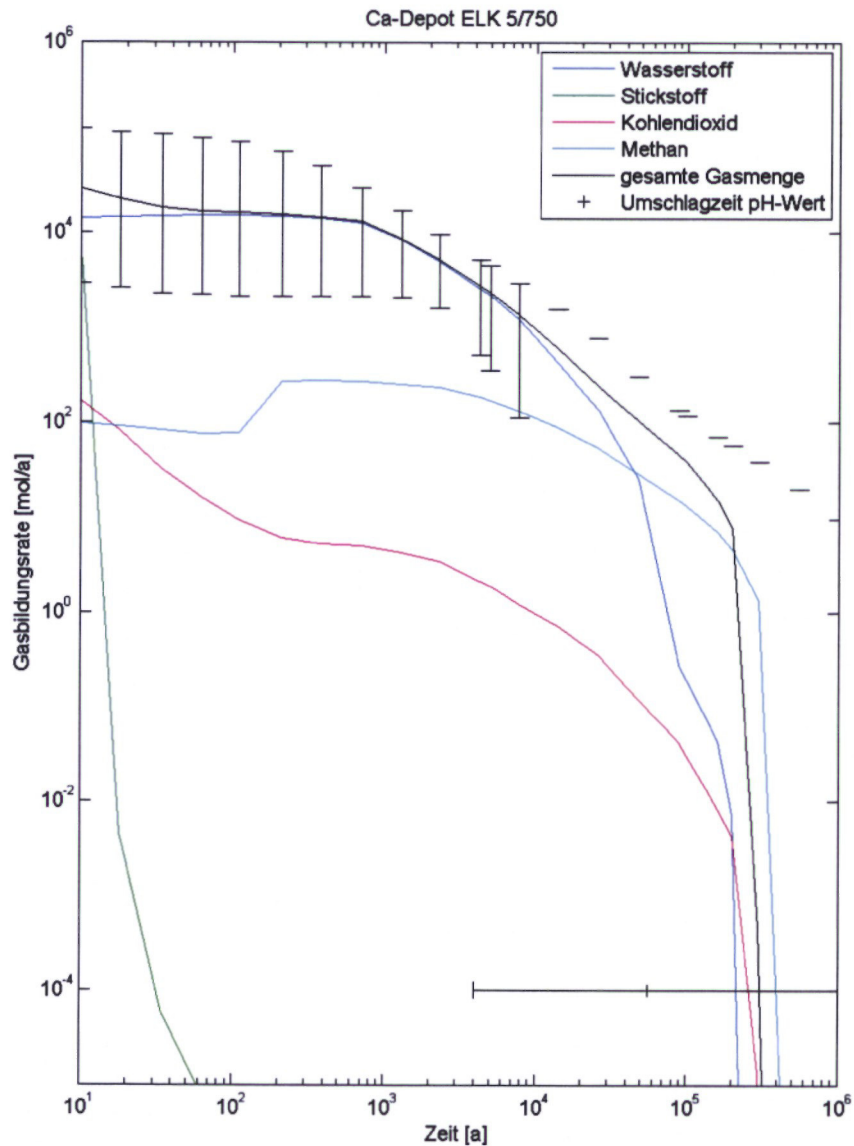



Abb. 5 Gasbildungsrate in der ELK 5/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.

Für die ELK 5/750 ergeben sich die in Tab. 3 dargestellten Werte für die verbliebene Menge an Modell-Portlandit, CO<sub>2</sub>-Gasmengen und Gesamtgasmengen. Die Werte für den Bewertungszeitraum 100 000 Jahre sind blau unterlegt. Es ist zu erkennen, dass die Menge Modell-Portlandit in der ELK 5/750 nach 100 000 Jahren im Median Null beträgt. Das bedeutet, dass die Menge CO<sub>2</sub>, die im Bewertungszeitraum gebildet wird, nicht vollständig durch das Pufferpotenzial des gesamten Zementinventars, inklusive Ca-Depot und der im Porenraum der ELK verfügbaren Lösungsmenge ausgefällt werden kann. Es ist zu erwarten, dass das Milieu in der ELK im Bewertungszeitraum versauert.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 34 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

Tab. 3 Mengen an Modell-Portlandit, CO<sub>2</sub> und Gas in ELK 5/750 zu verschiedenen Zeitpunkten als Ergebnis der probabilistischen Modellrechnungen.

	Zeit [a]	5 %-Perzentil	Median	95 %-Perzentil
Modell- Portlandit [mol]	0,1	8,71 · 10 <sup>6</sup>	1,07 · 10 <sup>7</sup>	1,26 · 10 <sup>7</sup>
	5000	1,72 · 10 <sup>1</sup>	6,08 · 10 <sup>6</sup>	9,84 · 10 <sup>6</sup>
	100 000	0,00 · 10 <sup>0</sup>	0,00 · 10 <sup>0</sup>	7,19 · 10 <sup>6</sup>
	200 000	0,00 · 10 <sup>0</sup>	0,00 · 10 <sup>0</sup>	5,84 · 10 <sup>6</sup>
	1 000 000	0,00 · 10 <sup>0</sup>	0,00 · 10 <sup>0</sup>	1,68 · 10 <sup>6</sup>
reaktive CO <sub>2</sub> -Menge [mol]	0,1	6,42 · 10 <sup>0</sup>	7,31 · 10 <sup>1</sup>	3,53 · 10 <sup>2</sup>
	5000	4,14 · 10 <sup>2</sup>	2,65 · 10 <sup>3</sup>	5,56 · 10 <sup>4</sup>
	100 000	4,82 · 10 <sup>2</sup>	1,60 · 10 <sup>5</sup>	8,39 · 10 <sup>5</sup>
	200 000	2,95 · 10 <sup>2</sup>	5,93 · 10 <sup>5</sup>	8,54 · 10 <sup>5</sup>
	1 000 000	8,67 · 10 <sup>1</sup>	7,08 · 10 <sup>5</sup>	8,82 · 10 <sup>5</sup>
reaktive Gasmenge [mol]	0,1	1,01 · 10 <sup>3</sup>	6,42 · 10 <sup>3</sup>	1,93 · 10 <sup>4</sup>
	5000	2,96 · 10 <sup>6</sup>	3,07 · 10 <sup>6</sup>	3,29 · 10 <sup>6</sup>
	100 000	2,90 · 10 <sup>6</sup>	2,96 · 10 <sup>6</sup>	3,11 · 10 <sup>6</sup>
	200 000	2,93 · 10 <sup>6</sup>	2,96 · 10 <sup>6</sup>	3,09 · 10 <sup>6</sup>
	1 000 000	2,96 · 10 <sup>6</sup>	2,96 · 10 <sup>6</sup>	2,99 · 10 <sup>6</sup>
gesamte Gasmenge [mol]	0,1	1,01 · 10 <sup>3</sup>	6,42 · 10 <sup>3</sup>	1,93 · 10 <sup>4</sup>
	5000	9,86 · 10 <sup>6</sup>	3,72 · 10 <sup>7</sup>	6,48 · 10 <sup>7</sup>
	100 000	4,00 · 10 <sup>7</sup>	6,08 · 10 <sup>7</sup>	8,03 · 10 <sup>7</sup>
	200 000	4,30 · 10 <sup>7</sup>	6,35 · 10 <sup>7</sup>	8,16 · 10 <sup>7</sup>
	1 000 000	5,08 · 10 <sup>7</sup>	6,71 · 10 <sup>7</sup>	8,29 · 10 <sup>7</sup>

In der Tab. 4 ist das gebildete CO<sub>2</sub> als prozentuales Verhältnis zum Referenzwert des initialen Inventars des organischen Kohlenstoffs in den ELK mit Ca-Depot für verschiedene Perzentile zu verschiedenen Zeitpunkten wiedergegeben. Die berechneten Werte für 100 000 Jahre werden für die Berechnung der Lösungsspeziation verwendet und sind daher in der Tab. 4 blau hinterlegt. Das 95 %-Perzentil der CO<sub>2</sub>-Bildung liegt – je nach ELK – zwischen 51 % und 69 %. Das bedeutet einerseits, dass unter Berücksichtigung der Ungewissheiten im Bewertungszeitraum mindestens 31 % des organischen Kohlenstoffs zu Methan und nicht zu CO<sub>2</sub> bzw. Karbonat-Verbindungen umgesetzt wird oder im Bewertungszeitraum noch nicht umgesetzt ist. Andererseits werden bei Berücksichtigung der Ungewissheiten im Bewertungszeitraum mindestens 9 % bis 21 % des organischen Materials zu CO<sub>2</sub> bzw. Karbonat-Verbindungen umgesetzt. In diesem Fall würde im Bewertungszeitraum bis 91 % des organischen Kohlenstoffs zu Methan umgesetzt werden oder





Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 35 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016


noch nicht umgesetzt sein. Die Hälfte der Simulationen mit probabilistischer Parameterverteilung zeigt einen CO<sub>2</sub>-Umsatz zwischen 44 % und 60 % oder weniger<sup>10</sup>.

Tab. 4 Verhältnis des gebildeten CO<sub>2</sub> zum Referenzwert des initialen Inventars an organischem Kohlenstoff in den ELK als Ergebnis der probabilistischen Modellrechnungen, in [%].

ELK	Zeit [a]	5 %-Perzentil	Median	95 %-Perzentil
7/725	5000	5	18	49
	100 000	12	50	69
	200 000	18	54	70
	1 000 000	39	60	72
4/750	5000	14	23	35
	100 000	21	36	61
	200 000	23	41	65
	1 000 000	27	50	69
5/750	5000	6	15	36
	100 000	12	39	51
	200 000	16	41	51
	1 000 000	31	44	53
11/750	5000	9	14	31
	100 000	13	36	69
	200 000	15	44	71
	1 000 000	24	55	75
1/750	5000	10	17	37
	100 000	16	41	66
	200 000	20	46	69
	1 000 000	30	56	72
2/750	5000	4	13	39
	100 000	9	43	65
	200 000	14	50	66
	1 000 000	30	57	68
12/750	5000	6	15	37
	100 000	12	41	68
	200 000	16	48	70
	1 000 000	30	57	73

<sup>10</sup> Der Median gibt hier den Wert an, der bei 50 % der Simulationen erreicht oder unterschritten wird. Zum Beispiel wird in der ELK 5/750 in 50 % der Realisationen in 100 000 Jahren höchstens die Menge CO<sub>2</sub> gebildet, welche 39 % des initialen organischen Kohlenstoffinventars zu Beginn der Rechnung mit den Referenzwerten entspricht.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 36 von 83 Stand: 30.01.2016	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

Die Berechnung der zeitlichen Entwicklung des pH-Werts in GASGEN basiert zwar auf einer vereinfachten Abschätzung der Pufferkapazität, ohne Lösungs- und Feststoffspeziationen im Detail zu berücksichtigen. Aber hier wird die Kinetik der CO<sub>2</sub>-Bildung und der Ausfällung von Carbonaten (Carbonatisierung) sowie die Kinetik der Methanogenese, die die Verfügbarkeit von CO<sub>2</sub> in der ELK begrenzt, berücksichtigt. Der berechnete Zeitpunkt für die Versauerung in GASGEN gibt daher einen wichtigen Anhaltspunkt für die zeitliche Einordnung der Versauerung des Milieus.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen zur Entwicklung des Milieus mit PHREEQC in Kapitel 6.3.4 zeigen, dass – bei Berücksichtigung der Ungewissheiten des Stoffinventars – eine Versauerung des Milieus in ELK 7/725, ELK 5/750 und ELK 2/750 auch beim Einbringen von Ca-Depots als wahrscheinlich zu bewerten ist, in der ELK 1/750 höchstens als wenig wahrscheinlich. Für diese ELK werden die berechnete Zeitpunkt für die Versauerung in GASGEN in Tab. 5 dargestellt, sie erhalten den Stellenwert einer begründeten Abschätzung.

Tab. 5 Zeitpunkt der Versauerung des Milieus in ausgewählten ELK mit Ca-Depot, abgeschätzt aus den probabilistischen Modellrechnungen mit GASGEN, in Jahren.

ELK	5 %-Perzentil	Median	95 %-Perzentil	Schätzwerte für Versauerung nach den Milieurechnungen
7/725	---	---	---	90 000 (abdeckend)
5/750	3970	56 100	>1 000 000	> 5000 (abdeckend)
1/750	298 000	>1 000 000	>1 000 000	keine im Bewertungszeitraum
2/750	18 100	921 000	>1 000 000	75 000 (abdeckend)

Für ELK 7/725 wird in den probabilistischen Modellrechnungen mit GASGEN keine Versauerung des Milieus ausgewiesen. Eine Versauerung in der ELK 5/750 wird bereits nach 5000 Jahren für möglich erachtet, aber als wenig wahrscheinlich eingestuft. Wahrscheinlich ist die Versauerung nach etwa 55 000 Jahren. Die Versauerung in ELK 2/750 wird nach 18 000 Jahren für möglich erachtet, aber als wenig wahrscheinlich eingestuft. Wahrscheinlich ist die Versauerung erst nach dem Bewertungszeitraum. Für ELK 1/750 ist eine Versauerung erst nach etwa 300 000 Jahren möglich und kann im Bewertungszeitraum vernachlässigt werden. Die Werte in der letzten Spalte gehen auf die Ergebnisse der Modellrechnungen mit PHREEQC zurück und stellen einen Schätzwert dar.

## 6.3 SPEZIATIONSRECHNUNGEN ZUR MILIEUENTWICKLUNG


### 6.3.1 Modellgrundlagen

Für die Simulationen der Milieuentwicklung wurde die geochemische Simulationssoftware PHREEQC [USGS 2015] in Verbindung mit der auf Basis des HMW<sup>11</sup>-Datensatzes für die ELK in der Schachanlage Asse II entwickelten Datenbank [ALSA 2011b] verwendet. Die Simulationen basieren auf dem „mixing cell“- oder „batch reactor“-Modellansatz<sup>12</sup>, bei dem die vereinfachende Annahme getroffen wird, dass die reaktiven Komponenten in einer ELK gut durchmischt sind und in beständigem Kontakt zueinander stehen. Außerdem wird angenommen, dass die Reaktionski-

<sup>11</sup> HMW: Harvie/Möller/Weare [HMW 1984]

<sup>12</sup> In bisherigen Unterlagen [INE 2006a], [ALSA 2011a] wurden die Begriffe Mischtank oder *mixing tank* benutzt.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 37 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

netik der abiotischen Prozesse<sup>13</sup> schnell im Verhältnis zum Bewertungs- bzw. Betrachtungszeitraum ist, sodass die Annahme der Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den reaktiven Komponenten gerechtfertigt ist. Die Zulässigkeit von Ansatz und Annahme wurde in [INE 2006a] und [INE 2006b] dargelegt sowie für die Systemzustände in den ELK mit vollständig umgesetzten Vorsorgemaßnahmen zur Notfallvorsorge in [ALSA 2011b] und in [GRS/AF 2014] bestätigt. Lösungsaustausch zwischen den ELK wird in den Simulationen der Milieuentwicklung nicht berücksichtigt.

Der wesentliche Antrieb für langzeitige Veränderungen des geochemischen Milieus in einer ELK ist die Bildung von CO<sub>2</sub> aufgrund des mikrobiellen Abbaus des organischen Materials. Die Kinetik der CO<sub>2</sub>-Bildung wird in den Milieurechnungen durch eine schrittweise Zugabe (Titration) von CO<sub>2</sub> in das System abgebildet. Die sich dabei ausbildenden pH-Stufen werden als Stufenmodell der pH-Entwicklung bezeichnet, erläutert in [ALSA 2011b]. Für die Abschätzung des in einem bestimmten Zeitraum zu CO<sub>2</sub> umgewandelten Anteils des organischen Kohlenstoffs wird auf die Ergebnisse der Modellrechnungen zur Gasbildung mit dem Programm GASGEN zurückgegriffen, siehe Kapitel 6.2. Damit können die Mengen des titrierten CO<sub>2</sub> in den Milieurechnungen – dem Verlauf der Gasbildung in der ELK entsprechend – zeitlich zugeordnet werden.

### 6.3.2 Ungewissheiten

In die Untersuchungen einbezogen sind Betrachtungen zu den Auswirkungen von Ungewissheiten der relevanten Kammerinhaltsstoffe auf das geochemische Milieu. Zu diesen Kammerinhaltsstoffen im weiteren Sinn gehören Bestandteile der Abfallgebände, wie Zement, Organika und Eisen, Versatzstoffe, wie Salze und – in dem Fall – Portlandzement PZ35 als Ca-Depot, sowie Kalisalze im anstehenden Gestein.

Bei dieser Ungewissheitsanalyse werden diese stofflichen Parameter, die die Milieuentwicklung entscheidend beeinflussen können, innerhalb festgelegter Grenzen variiert, um den Einfluss der Ungewissheit dieser Parameter auf die Simulationsergebnisse zu erfassen. In den Speziationsrechnungen werden jeweils die Kombinationen der Extrema der Wertebereiche (Bandbreiten) zusammen mit den wahrscheinlichsten Parameterwerten betrachtet<sup>14</sup>. Damit ergeben sich für  $n$  Parameter  $3^n$  Einzelsimulationen. Es werden zudem das initiale Lösungsvolumen bzw. die initiale Lösungsmenge sowie die Inventare an Portlandzement (Ca-Depot) in die Ungewissheitsanalyse einbezogen. Indirekt – über die Titration bis zum maximalen Wert – sind auch die Ungewissheiten des Inventars an organischen Bestandteilen und der verfügbaren CO<sub>2</sub>-Menge integriert.


Die Analyse der Auswirkungen weiterer Ungewissheiten auf die Entwicklung des Milieus, wie die Zusammensetzung der Flutungslösung, der CO<sub>2</sub>-Partialdruck und die Berücksichtigung mehrerer anstehender Kalisalzminerale erfolgt in einem Bericht, der Auswirkungen der stofflichen Inventare auf das Milieu beim Einbringen von Mg-Depot gemäß Notfallplan darlegt [GRS/AF 2015].

Das initiale Inventar an organischem Kohlenstoff wird bei den Milieurechnungen nicht variiert, da die Milieuentwicklung am Verlauf der Konzentrationskurven in Abhängigkeit von der „titrierten“ CO<sub>2</sub>-Menge erkennbar ist.

<sup>13</sup> Im Gegensatz zum mikrobiellen Abbau des organischen Kohlenstoffs in den GASGEN-Rechnungen.

<sup>14</sup> In den probabilistischen Rechnungen mit GASGEN wird – im Gegensatz – der gesamte vieldimensionale Parameterraum systematisch getestet, vgl. Kapitel 6.2.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 38 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

### 6.3.3 Stoffinventare und Modellparameter


Für die Untersuchungen zum Ca-Depot wird angenommen, dass Portlandzement PZ35 mit einem W/Z 0,44 in die ELK mit noch unverfülltem Resthohlraum eingebracht wird; dieser entspricht der mittleren Zusammensetzung des Zementsteins, welcher mit den Abfallgebinden (Matrizes, VBA) eingebracht wurde (Kapitel 3). Somit kann für die Auswertung der Milieurechnungen unterstellt werden, dass der Zementstein im Ca-Depot und in den Abfallgebinden die gleichen Auswirkungen auf die Milieuentwicklung hat. Die gesamte Menge Zementstein in einer ELK ergibt sich aus der Summe des Zementsteins im Ca-Depot und in den Abfallgebinden.

Da in den Milieurechnungen in [ALSA 2011b] der Zement in den Abfallgebinden berücksichtigt wurde, müssen bei Verwendung von Zement PZ35 als Ca-Depot im Vergleich mit [ALSA 2011b] keine prinzipiell neuen chemischen Reaktionen und keine zusätzlichen Festphasen für primäre Zementphasen und sekundäre Korrosionsprodukte im geochemischen Modellsystem für die ELK berücksichtigt werden. Daher können alle Reaktionsparameter zur Berechnung der Lösungs- und Mineralspeziation aus den Modellrechnungen in [ALSA 2011b] übernommen werden.

Ein relevanter Unterschied zu [ALSA 2011b] besteht darin, dass in den aktuellen Modellrechnungen für ELK 2/750(Na2) und ELK 7/725(Na2) signifikante Stoffmengen Polyhalit berücksichtigt werden, da dieser in den Stößen der genannten ELK ansteht und somit in quasi unbegrenzter Menge verfügbar ist. Für diese ELK wird der Polyhalit in die Liste der verfügbaren bzw. möglichen Mineralphasen und Gleichgewichte aufgenommen. Polyhalit wird dabei als unbegrenzt verfügbar berücksichtigt.

Die Stoffinventare in den ELK mit Ca-Depot sowie die Bandbreiten für die Ungewissheitsanalyse sind in der Tab. 6 wiedergegeben. In den ELK 10/750, 8/750, 7/750 und 6/750 – ohne Resthohlräume – unterscheiden sich diese Stoffinventare nicht von [ALSA 2011b]. In der ELK 2/750(Na2) unterscheiden sich die Inventare der Kammerinhaltsstoffe ebenfalls nicht, aber die Verfügbarkeit von Polyhalit.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 39 von 83 Stand: 30.01.2016	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

Tab. 6 Initiale Inventare und deren Ungewissheiten.

ELK	Lösungs- volumen [m <sup>3</sup> ]	Δ Lösungs- volumen [%]	Zementstein Abfallgebände [t]	Δ Zement- stein [%]	Ca-Depot [m <sup>3</sup> ]	Δ Ca- Depot [%]	Organika [mol]
1/750	1009	-50/+30	1340	±11	1500	-34/+24	2.98·10 <sup>7</sup>
2/750	679	-50/+30	895	±15	1400	-33/+23	3.31·10 <sup>7</sup>
4/750	784	-50/+30	1220	±7	2800	-33/+23	1.25·10 <sup>7</sup>
5/750	3883	-50/+30	1650	±7	270	-45/+20	2.89·10 <sup>7</sup>
6/750	3807	-50/+30	5140	±5	0	n.z.	9.39·10 <sup>6</sup>
7/750	3700	-50/+30	2980	±5	0	n.z.	3.69·10 <sup>6</sup>
8/750	2870	-50/+30	653	±21	0	n.z.	2.30·10 <sup>7</sup>
10/750	2378	-50/+30	301	±21	0	n.z.	1.10·10 <sup>7</sup>
11/750	3047	-50/+30	4010	±6	800	-80/+55	3.09·10 <sup>7</sup>
12/750	1109	-50/+30	943	±10	2600	-34/+24	2.43·10 <sup>7</sup>
2/750(Na2)	7298	-50/+30	3170	±14	0	n.z.	8.26·10 <sup>7</sup>
7/725(Na2)	3634	-50/+30	408	±20	1600	-30/+20	2.36·10 <sup>7</sup>

n.z. nicht zutreffend


Die relative Ungewissheit des Depotvolumens ergibt sich aus den Ungewissheiten des Resthohlraumvolumens und der Genauigkeitsschätzung für das Depotvolumen gemäß [Asse 2009] – mit der Einschränkung, dass das Depotvolumen das Resthohlraumvolumen nicht übersteigen kann.

Die Mengen Zementstein in den Abfallgebänden und deren Ungewissheiten sowie die maximalen Inventare an organischen Bestandteilen in den Abfällen entstammen der Masterdatei nach den Erhebungen des stofflichen Inventars in den ELK von GSF-FB Asse und der Firma Buchheim; die Ungewissheiten sind in der entsprechenden Verfahrensunterlage nicht dokumentiert.

### 6.3.4 Ergebnisse der Speziationsrechnungen

Im Folgenden sind die Entwicklungen des geochemischen Milieus in den LAW-ELK unter Berücksichtigung der o. g. Ungewissheiten einiger Stoffparameter dargestellt. Hierzu werden Abbildungen gezeigt, deren Hauptdiagramm die möglichen Entwicklungen des pH<sub>m</sub>-Werts repräsentiert. Weitere Diagramme zeigen die Entwicklungskurven des pH-Werts und der Konzentrationen der Hauptkomponenten Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Natrium (Na), Chlorid (Cl<sup>-</sup>), und anorganischer Kohlenstoff (TIC) in Lösung. Auf der Abszisse ist jeweils die Menge des gebildeten CO<sub>2</sub> bezogen auf den in der Tab. 6 angegebenen Wert der initial vorhandenen Menge organischen Kohlenstoffs in Prozent aufgetragen. Die Diagramme der pH<sub>m</sub>-Entwicklung in ELK zeigen auf der Ordinate den pH<sub>m</sub>-Wert. Die Simulation mit den Referenzwerten aus Tab. 6 ist schwarz, die Einzelsimulationen mit einer oder mehreren Variationen der initialen Stoffinventare sind als grau gestrichelte Linien dargestellt. Die Enveloppe, die sich aus der Bandbreite der Ergebnisse der Einzelsimulationen ergibt, ist grau hinterlegt. Zusätzlich sind die CO<sub>2</sub>-Mengen nach 5000 und 100 000 Jahren aus den Berechnungen der Gasbildung für das 95%-Perzentil als vertikale Linien eingefügt. Die 100 000-



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 40 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

Jahre-Linie erlaubt eine Bewertung der  $pH_m$ -Entwicklung bis zum Ende des Bewertungszeitraums. Das 95%-Perzentil zeigt die Menge gebildeten  $CO_2$  an, deren Überschreitung als wenig wahrscheinlich bewertet wird.

Die Abbildungen der Konzentrationsentwicklungen spiegeln den Verlauf der Konzentrationen der o. g. Hauptkomponenten als Summe aller Lösungsspezies wider. Auf der Ordinate sind jeweils die Konzentrationen angegeben. Analog zu den Abbildungen der  $pH_m$ -Werte sind sowohl die Farbgebung der Referenz- und Variationsimulationen als auch die  $CO_2$ -Mengen nach 5000 und 100 000 Jahren aus den Berechnungen der Gasbildung. Zusätzlich ist in den Diagrammen für Magnesium die 0,5-molare Mg-Konzentration als horizontale Strich-Punkt-Linie markiert. Dieser Wert dient als Indikator für die Mg-Konzentration<sup>15</sup>, bei deren Unterschreitung Sorelbeton korrodiert. In diesem Fall kann u. a. die chemische Langzeitstabilität von Strömungsbarrieren durch Lösungsflüsse aus der ELK beeinträchtigt werden [VOI 2008], [AF 2009].

In den folgenden kammer-spezifischen Analysen der Milieuentwicklung werden die ELK, in die kein Ca-Depot eingebracht werden kann, nicht detailliert betrachtet. Der Vollständigkeit halber ist die Milieuentwicklung in den ELK in Anhang B wiedergegeben. Die Milieuentwicklungen in den ELK 2/750(Na2), 10/750, 8/750, 7/750 und 6/750 werden bei den Analysen der Auswirkungen von Ungewissheiten beim Einbringen von Mg-Depot [GRS/AF 2015] ausführlich diskutiert.

#### 6.3.4.1 Einlagerungskammer 7/725(Na2)

In die ELK 7/725 kann Ca-Depot im Firstbereich eingebracht werden, siehe Abb. 1. Abb. 6 zeigt die Entwicklungen des geochemischen Milieus in der ELK bei Einbringen eines Ca-Depots anhand des  $pH_m$ -Werts und der Lösungskonzentrationen von Hauptelementen.

Für das initiale und frühe Milieu wird eine große Bandbreite der  $pH_m$ -Werte von  $pH_m$  9 bis  $pH_m$  11,8 berechnet. Die Mehrheit der  $pH_m$ -Werte liegt bereits initial bei  $pH_m$  9 – wie in der Referenzsimulation – oder sinkt mit relativ geringen  $CO_2$ -Mengen auf das Niveau ab. In den Simulationen liegt eine ausgeprägte Ca-Armut in der Lösung vor. Die Entwicklungen der Lösungskonzentrationen weisen kontinuierlich hohe Mg- und sehr geringe Ca-Konzentrationen aus. Das ist eine Folge des anstehenden Polyhalit. Durch Polyhalit liegt eine hohe Verfügbarkeit von Sulfat in der ELK vor, infolge dessen Ca als Anhydrit und Syngenit aus der Lösung ausfällt. Die Na-Konzentration ist in allen Simulationen erhöht, entweder auf einem ähnlichen Niveau wie die Mg-Konzentration – wie in der Referenzsimulation – oder merklich höher.

Bei ungünstigen Kombinationen von Inventarmengen ist bei hoher Umsetzung des organischen Materials zu  $CO_2$  (über 60 % des Inventars) eine Versauerung des Milieus möglich. Im Zeitraum bis 5000 Jahren ist dies unwahrscheinlich, bis 100 000 Jahre nimmt die Wahrscheinlichkeit der Versauerung im Bewertungszeitraum zu. Der Grad der Versauerung ist relativ gering,  $pH_m$ -Werte unter 6 sind ausgeschlossen.

Bei einigen Parameter-Kombinationen ist die Mg-Konzentration in der Lösung so gering, dass der Schwellwert der Stabilität von Sorelphasen unterschritten wird. Die chemische Langzeitstabilität von Sorelbeton bzw. von Strömungsbarrieren in der Nähe der ELK kann beeinträchtigt werden [VOI 2008].

<sup>15</sup> Unter den Bedingungen in den ELK liegt der weitaus überwiegende Teil des Magnesiums in Lösung als  $Mg^{2+}$  vor.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 41 von 83 Stand: 30.01.2016
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	

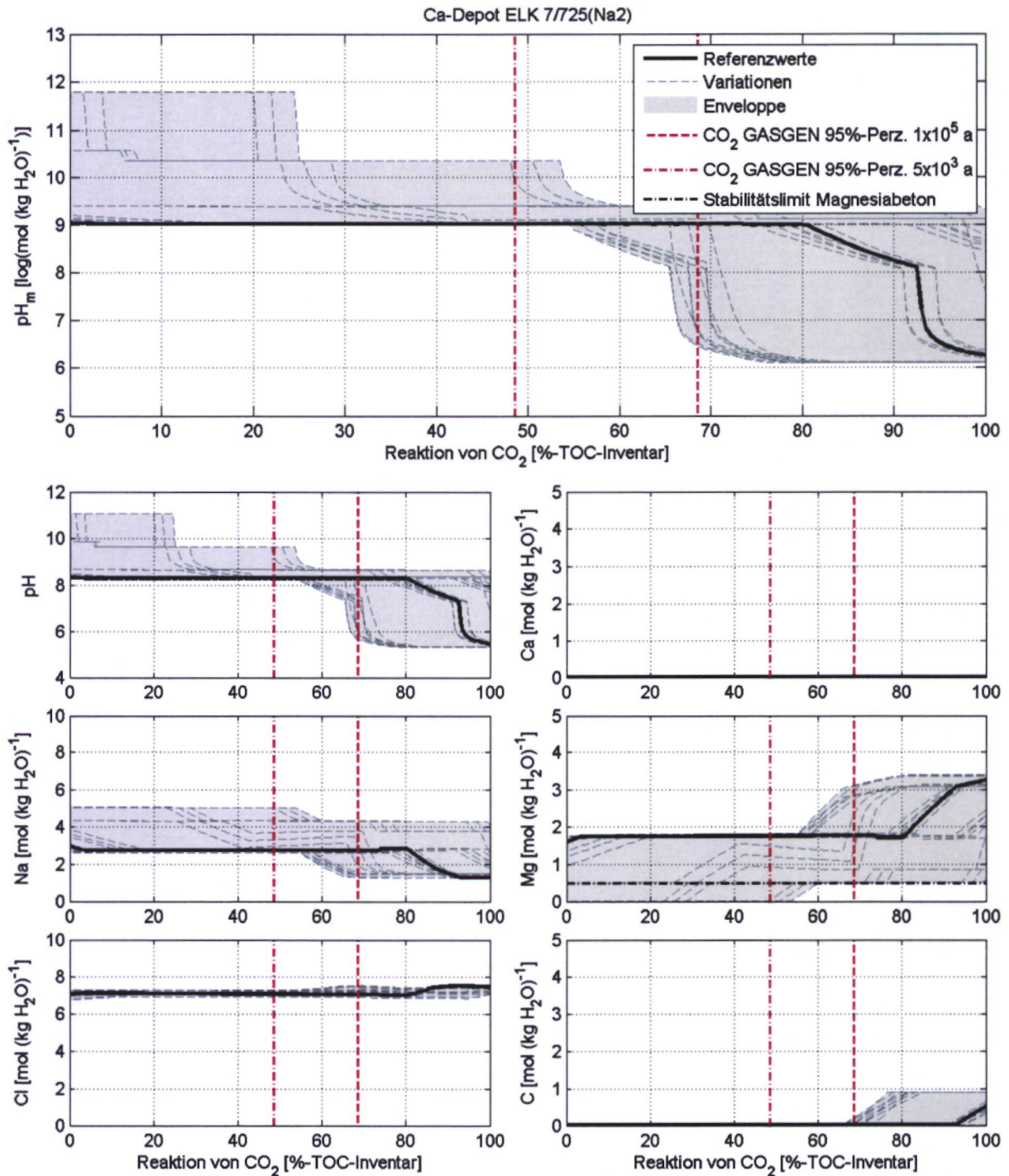



Abb. 6 Milieuentwicklungen in der ELK 7/725 mit Ca-Depot.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachtanlage Asse II</b>		
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 42 von 83 Stand: 30.01.2016
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	

### 6.3.4.2 Einlagerungskammer 4/750

In diese ELK kann Ca-Depot großräumig zwischen den Abfällen und im Firstbereich eingebracht werden, siehe Abb. 1. Die Abb. 7 zeigt die Entwicklungen des geochemischen Milieus in der ELK bei Einbringen eines Ca-Depots anhand des  $pH_m$ -Werts und der Lösungskonzentrationen von Hauptelementen.

Für alle Simulationen wird im gesamten Betrachtungszeitraum ein  $pH_m$ -Wert  $> 12$  berechnet. Der sehr hohe  $pH_m$ -Wert wird vom hohen Verhältnis Zementmenge zu Lösungsmenge verursacht. Er entspricht etwa dem Gleichgewicht von Q-Lösung mit Portlandit. Alle Simulationen weisen sehr hohe Na-Konzentrationen aus, die Ca-Konzentrationen sind deutlich geringer. Die  $CaCl_2$ -Molalität der Lösungen variiert im Bereich um  $1,0 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ , in einigen Simulationen – wie in der Referenzsimulation – liegt sie darunter, in einigen darüber. Dieser Wert ist von Bedeutung für den Radionuklid-Quellterm, siehe unten. Die Mg-Konzentrationen sind sehr gering.

Bei allen Parameter-Kombinationen ist die Mg-Konzentration im gesamten Bewertungszeitraum so gering, dass der Schwellwert der Stabilität von Sorelphasen unterschritten wird. Die chemische Langzeitstabilität von Sorelbeton bzw. von Strömungsbarrieren in der Nähe der ELK kann beeinträchtigt werden [VOI 2008].

### 6.3.4.3 Einlagerungskammer 5/750

In die ELK 5/750 kann Ca-Depot in einem kleinen Bereich unter der Firse eingebracht werden, siehe Abb. 1. Die Abb. 8 zeigen die Entwicklungen des geochemischen Milieus in der ELK beim Einbringen des Ca-Depots anhand des  $pH_m$ -Werts und der Lösungskonzentrationen von Hauptelementen.

Für das initiale und frühe Milieu wird eine große Bandbreite der  $pH_m$ -Werte von  $pH_m$  9 bis  $pH_m$  12 berechnet. Im Verlauf der Milieuentwicklung, bis etwa 30 % des organischen Materials zu  $CO_2$  umgesetzt sind, liegt der  $pH_m$ -Wert zumeist im alkalischen Bereich von  $pH_m$  9 bis  $pH_m$  9,5 – wie in der Referenzsimulation – oder sinkt auf dieses Niveau ab. Die Simulationen weisen anfangs eine dominierende Ca-Konzentration aus, die mit dem Umsatz zu  $CO_2$  schrittweise abnimmt – zugunsten der Mg-Konzentration, welche nach einer relativ hohen  $CO_2$ -Bildung dominiert. Damit zeigen die Konzentrationsentwicklungen mit fortschreitender  $CO_2$ -Bildung einen deutlichen Wechsel von Ca-dominierten zu Mg-dominierten Lösungen. Die Na-Konzentration der Lösung ist in jedem Fall mittel- bis langfristig geringer als die Mg-Konzentration.

Die Ergebnisse der  $CO_2$ -Bildung implizieren, dass innerhalb des Bewertungszeitraumes von 100 000 Jahren der Umsatz von 13 % bis 52 % des gesamten organischen Kohlenstoffs zu  $CO_2$  als wahrscheinlich einzustufen ist, im Median werden 39 % zu  $CO_2$ . Damit ist die Versauerung in der ELK bei ungünstigen Kombinationen der Stoffinventare wahrscheinlich, selbst bei günstigen Konstellationen – wie in der Referenzsimulation – nicht auszuschließen. Bei der  $CO_2$ -Bildung aus 43 % bis 58 % des Inventars an Organika kann das Milieu in der ELK versauern. Der Grad der Versauerung wird hoch ausfallen. In der Referenzsimulation sinkt der  $pH_m$ -Wert auf 5,  $pH_m$ -Werte unter 5 treten bei ungünstigen Kombinationen der Stoffinventare auf.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 43 von 83 Stand: 30.01.2016
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	

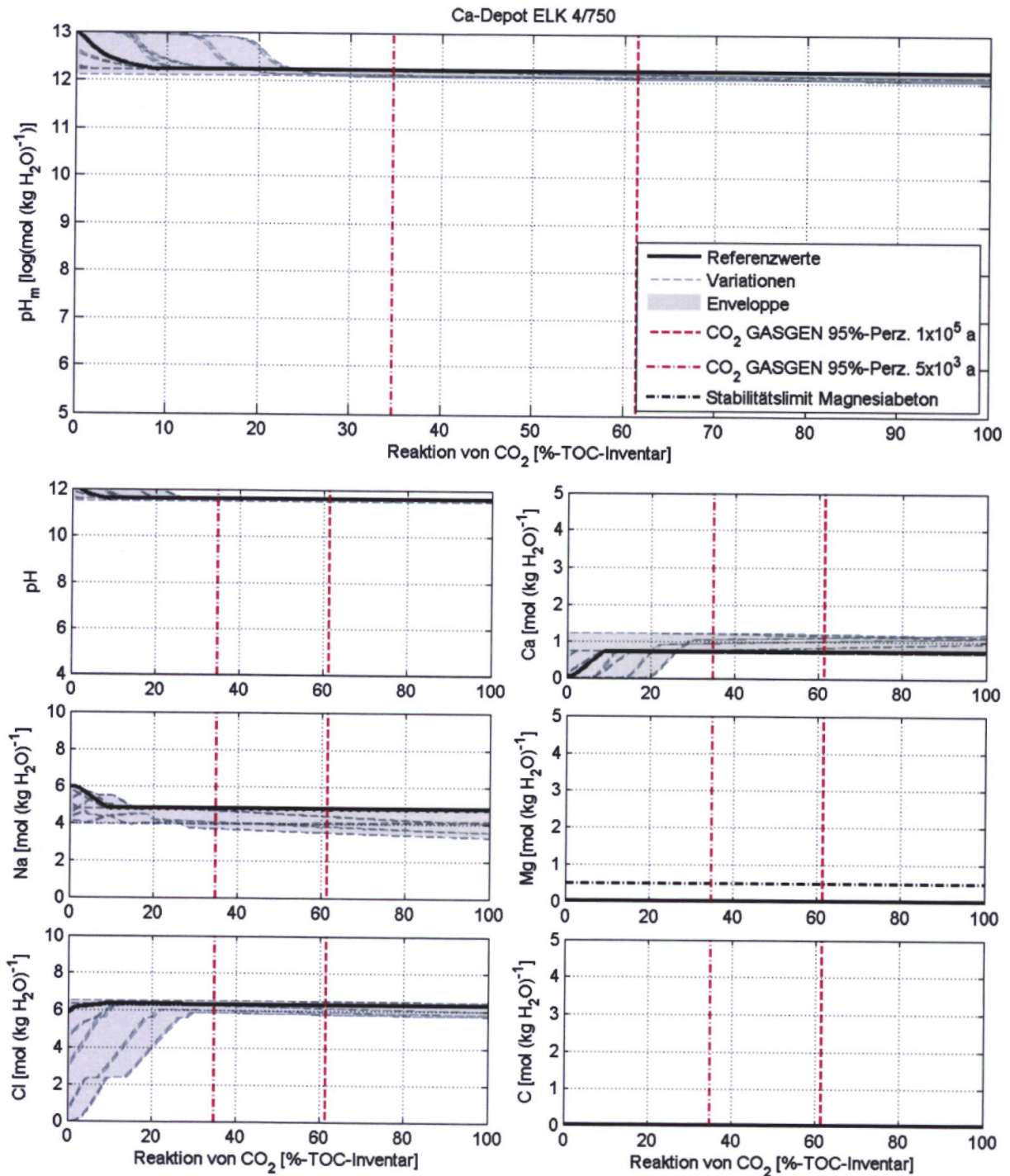


Abb. 7 Milieuentwicklungen in der ELK 4/750 mit Ca-Depot.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 44 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

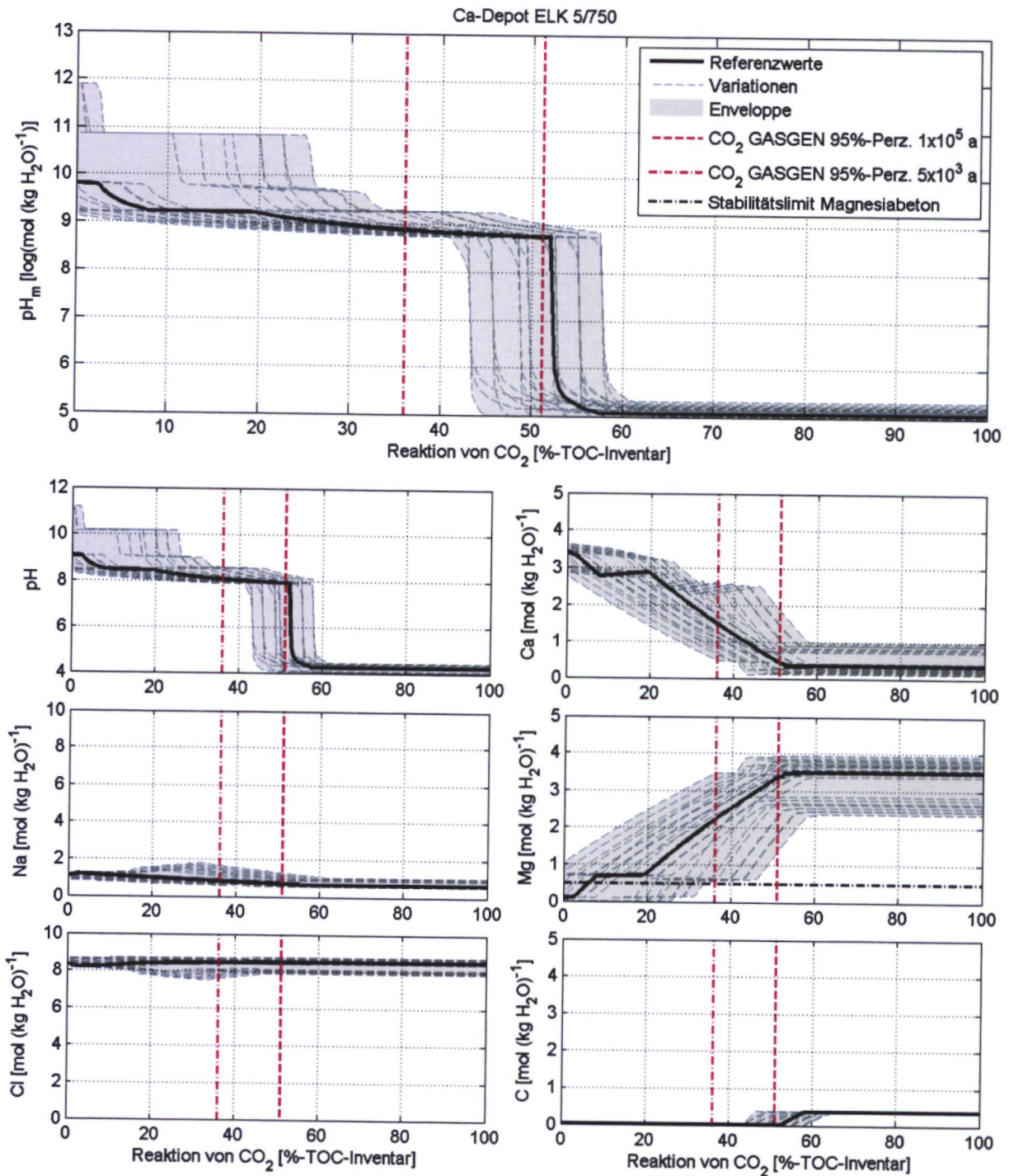


Abb. 8 Milieuentwicklungen in der ELK 5/750 mit Ca-Depot.





Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 45 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

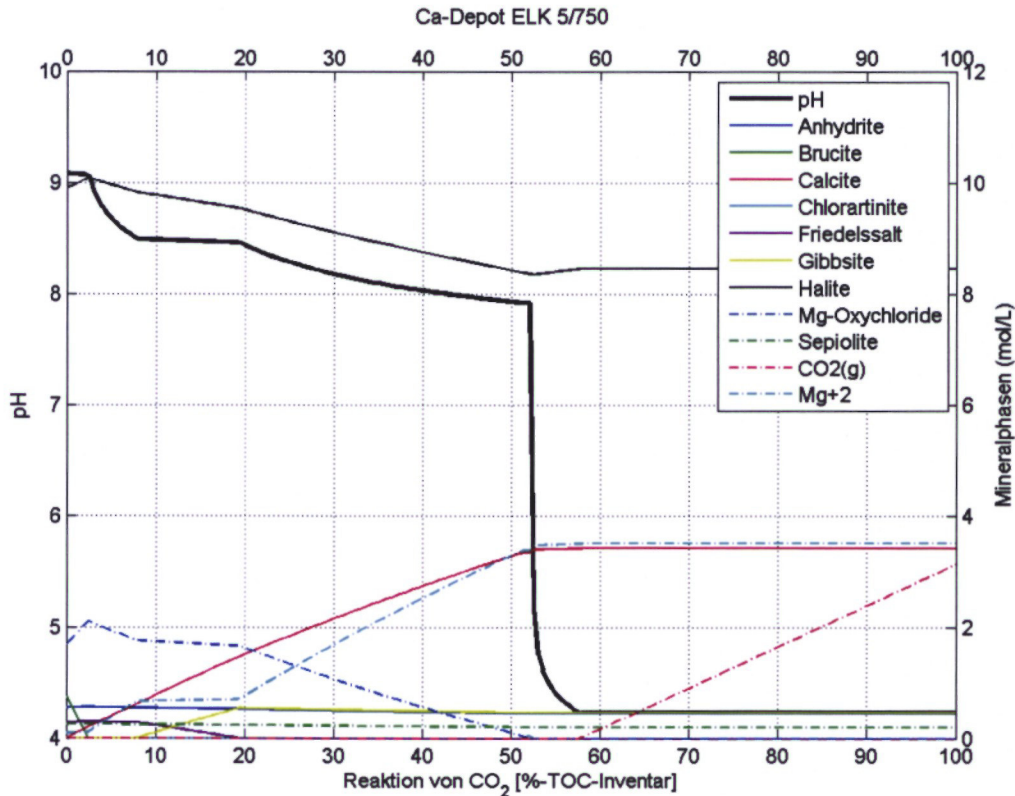



Abb. 9 Entwicklung der Mineralphasen in der ELK 5/750 mit fortschreitender  $\text{CO}_2$ -Bildung für die Referenzsimulation.

Aus der Entwicklung der Mineralphasen in Abb. 9 geht hervor, dass dieser Wechsel vom Ca-dominierten zum Mg-dominierten System durch die kontinuierliche Ausfällung von Calcit und die kontinuierliche Auflösung von Mg-Oxychlorid (Sorelphasen) ausgelöst wird. Wenn Ca aus dem Zement in der ELK aufgebraucht ist – d. h. kein weiterer Calcit ausfällt – und die Mg-Oxychloride aufgelöst sind – d. h. keine  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen weiter in die Lösung gehen – ist das Puffervermögen für das entstehende  $\text{CO}_2$  in der ELK aufgebraucht<sup>16</sup>. Es steigt der  $\text{CO}_2$ -Gehalt in der Lösung, so dass der  $\text{pH}_m$ -Wert sprunghaft in den sauren Bereich fällt. Mit fortschreitender  $\text{CO}_2$ -Bildung wird  $\text{CO}_2$  den Partialdruck in der Gasphase überschreiten und in die Gasphase entweichen, so dass der saure  $\text{pH}_m$ -Wert stabil bleibt.

Im initialen Milieu sind die Mg-Konzentrationen deutlich unterhalb des Schwellwerts der Stabilität von Sorelphasen. Die chemische Langzeitstabilität von Sorelbeton bzw. Strömungsbarrieren in der Nähe der ELK kann beeinträchtigt werden [VOI 2008].

<sup>16</sup> Das gelöste  $\text{Fe}^{2+}$  aus der Korrosion des Eisens erhöht zwar das Puffervermögen in der ELK, kann jedoch in den Modellrechnungen aufgrund fehlender Wechselwirkungsparameter für die Reaktionen des Eisens in hochsalinaren Lösungen nicht berücksichtigt werden. Das Puffervermögen wird daher unterschätzt.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachtanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 46 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

#### 6.3.4.4 Einlagerungskammer 11/750

In die ELK 11/750 können Ca-Depots unter der Firste und ggf. auch unter der Salzschiicht<sup>17</sup> in der ELK eingebracht werden, siehe Abb. 2. Die Abb. 10 zeigen die Entwicklungen des geochemischen Milieus in der ELK bei Einbringen von Ca-Depots anhand des  $pH_m$ -Werts und der Lösungskonzentrationen von Hauptelementen.

In der Mehrzahl der Simulationen wird für das initiale und das frühe Milieu ein  $pH_m$ -Wert um 12 berechnet. Der hohe initiale  $pH_m$ -Wert wird vom hohen Verhältnis Zementmenge zu Lösungsmenge verursacht und entspricht etwa dem Lösungsgleichgewicht mit Portlandit. Im Zuge der  $CO_2$ -Bildung nimmt der  $pH_m$ -Wert über die Stufen  $pH_m$  11 und  $pH_m$  9,5 ab. Beim Umsatz von mehr als 25 % des gesamten organischen Kohlenstoffs zu  $CO_2$  sinkt in einigen Simulationen der  $pH_m$ -Wert unter 10, bleibt aber in jedem Fall oberhalb  $pH_m$  9. Die Lösungszusammensetzungen weisen sowohl sehr hohe Ca- als auch hohe Na-Konzentrationen aus. In einigen Simulationen dominiert die Ca-Konzentration, in anderen die Na-Konzentration. Die Dominanz kann im Bewertungszeitraum wechseln. Die  $CaCl_2$ -Molalität liegt in jedem Fall im Bewertungszeitraum über  $1,0 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ . Die Mg-Konzentration ist in allen Simulationen im initialen Stadium sehr gering. Erst beim Umsatz von mehr als 40 % des gesamten organischen Kohlenstoffs zu  $CO_2$  steigt in einigen Simulationen die Mg-Konzentration in relevantem Ausmaß an.

Erst bei einem Umsatz von knapp 90 % des organischen Kohlenstoffs zu  $CO_2$  sinkt der  $pH_m$ -Wert in einzelnen Simulationen in den sauren Bereich. Eine Versauerung in der ELK 11/750 ist im Bewertungszeitraum daher als unwahrscheinlich zu beurteilen.

Bei allen Parameter-Kombinationen ist die Mg-Konzentration bis zu einem Umsatz von 40 % des organischen Kohlenstoffs zu  $CO_2$  so gering, dass der Schwellwert der Stabilität von Sorelphasen unterschritten wird. Selbst bei höheren Umsätzen liegt die Mg-Konzentration nur in einigen Simulationen signifikant über dem Schwellenwert für die chemische Stabilität von Sorelphasen. Die chemische Langzeitstabilität von Sorelbeton bzw. Strömungsbarrieren in der Nähe der ELK kann beeinträchtigt werden [VOI 2008].

<sup>17</sup> Die Resthohlräume unter der Salzschiicht sind aufgrund des langen Zeitraums seit des Einbringens der Ausgleichschiicht aus Salzgrus wahrscheinlich mit Salzgrus verrollt oder durch Konvergenz verdrückt. Außerdem sind diese Hohlräume schlecht durch Bohrungen erreichbar. Trotzdem wird hier als Ca-Depot der Wert gemäß [Asse 2009] angenommen, weil keine Informationen zur Aufschlüsselung der Resthohlräume vorliegen.





Bundesamt für Strahlenschutz

Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 47 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

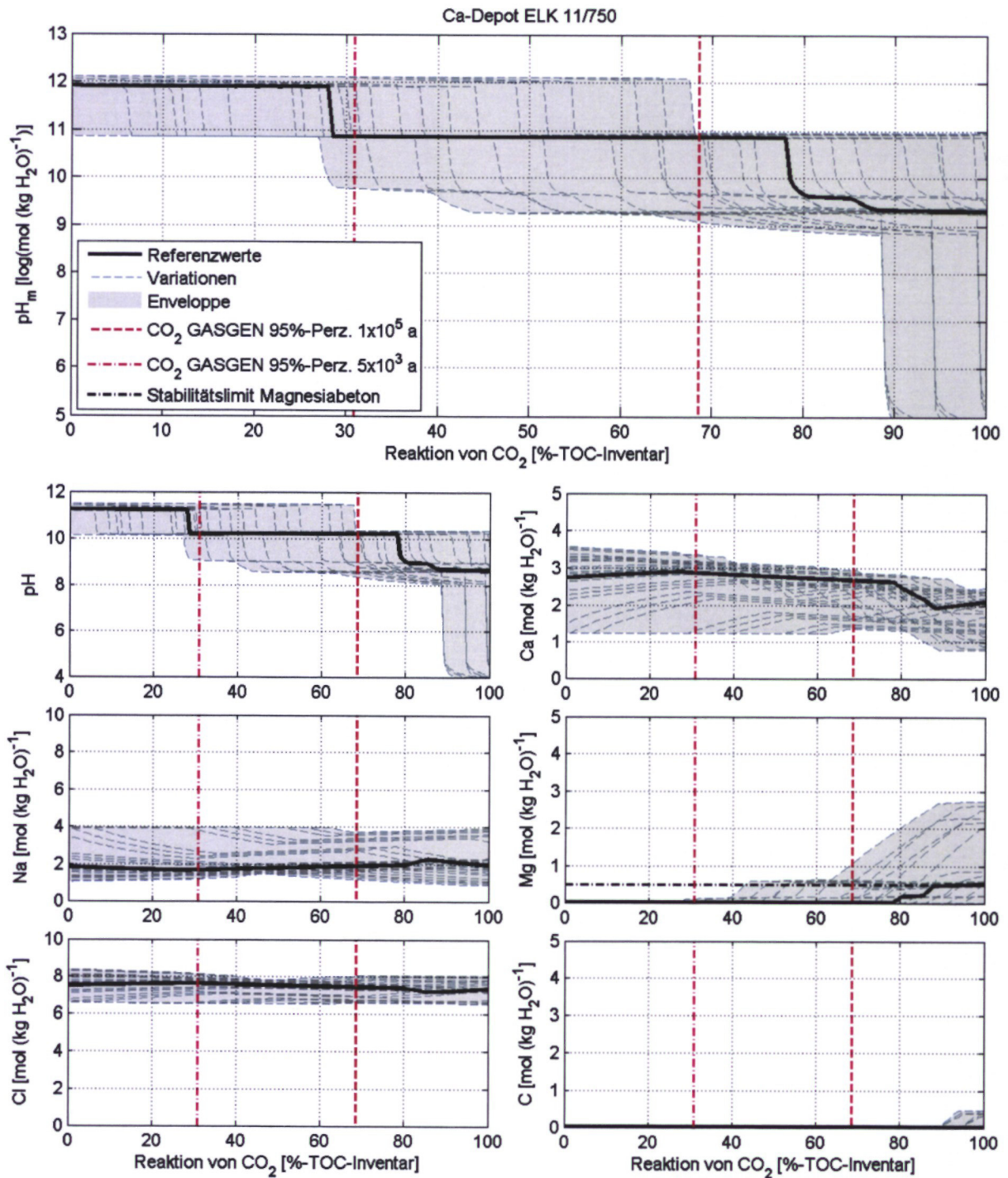



Abb. 10 Milieuentwicklungen in der ELK 11/750 mit Ca-Depot.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 48 von 83 Stand: 30.01.2016	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

### 6.3.4.5 Einlagerungskammer 12/750

In die ELK 12/750 kann Ca-Depot unter der Firste eingebracht werden, siehe Abb. 2. Die Abb. 11 zeigen die Entwicklungen des geochemischen Milieus in der ELK bei Einbringen von Ca-Depot anhand des  $pH_m$ -Werts und der Lösungskonzentrationen von Hauptelementen.

Für die Mehrzahl der Simulationen einschließlich der Referenzwertsimulation wird im gesamten Betrachtungszeitraum ein  $pH_m$ -Wert  $>12$  berechnet. Der hohe  $pH_m$ -Wert wird vom hohen Verhältnis Zementmenge zu Lösungsmenge verursacht und entspricht etwa dem Lösungsgleichgewicht mit Portlandit. Alle Simulationen weisen hohe Na-Konzentrationen aus, die Ca-Konzentrationen sind geringer. Die Mg-Konzentrationen sind sehr gering. Die  $CaCl_2$ -Molalität der Lösungen variiert im Bereich um  $1,0 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ , sie kann im Bewertungszeitraum sowohl über als auch unter dem Wert liegen, wie in der Referenzsimulation.

Bei allen Parameter-Kombinationen ist die Mg-Konzentration im gesamten Bewertungszeitraum so gering, dass der Schwellwert der Stabilität von Sorelphasen unterschritten wird. Die chemische Langzeitstabilität von Sorelbeton bzw. von Strömungsbarrieren in der Nähe der ELK kann beeinträchtigt werden [VOI 2008].

### 6.3.4.6 Einlagerungskammer 2/750

In die ELK 2/750 kann Ca-Depot unter der Firste eingebracht werden, siehe Abb. 2. Die Abb. 12 zeigen die Entwicklungen des geochemischen Milieus in der ELK bei Einbringen von Ca-Depot anhand des  $pH_m$ -Werts und der Lösungskonzentrationen von Hauptelementen.

In allen Simulationen wird für das initiale und frühe Milieu ein  $pH_m$ -Wert  $> 12$  berechnet. Der hohe  $pH_m$ -Wert wird vom hohen Verhältnis Zementmenge zu Lösungsmenge verursacht und entspricht etwa dem Lösungsgleichgewicht mit Portlandit. Im Zuge der  $CO_2$ -Bildung nimmt der  $pH_m$ -Wert über die Stufen  $pH_m$  11 und  $pH_m$  9,5 ab. Bei einem Umsatz von mehr als 40 % des gesamten organischen Kohlenstoffs zu  $CO_2$  sinkt in einigen Simulationen der  $pH_m$ -Wert auf 9,5, bleibt jedoch bis zu einem Umsatz von 60 % des gesamten organischen Kohlenstoffs zu  $CO_2$  oberhalb von  $pH_m$  9. Die Lösungszusammensetzungen weisen sowohl hohe Ca- als auch hohe Na-Konzentrationen aus. In den meisten Simulationen dominiert die Na-Konzentration im gesamten Bewertungszeitraum, in wenigen Simulationen ist die Ca-Konzentration temporär auf dem gleichen Niveau. Die  $CaCl_2$ -Molalität der Lösungen variiert im Bereich um  $1,0 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ , sie kann im Bewertungszeitraum sowohl über als auch unter dem Wert liegen. Der Wert ist von Bedeutung für den Radionuklid-Quellterm. Die Mg-Konzentrationen sind in allen Simulationen langfristig sehr gering.

Bei einem Umsatz von ca. 60 % des organischen Kohlenstoffs zu  $CO_2$  sinkt in den Simulationen der  $pH_m$ -Wert in den sauren Bereich. Deshalb ist eine Versauerung in der ELK 2/750 im Bewertungszeitraum als wahrscheinlich zu beurteilen. Der Grad der Versauerung wird hoch ausfallen,  $pH_m$ -Werte unter 5 sind nicht ausgeschlossen.

Bei allen Parameter-Kombinationen ist die Mg-Konzentration im gesamten Bewertungszeitraum so gering, dass der Schwellwert der Stabilität von Sorelphasen unterschritten wird. Die chemische Langzeitstabilität von Sorelbeton bzw. von Strömungsbarrieren in der Nähe der ELK kann beeinträchtigt werden [VOI 2008].



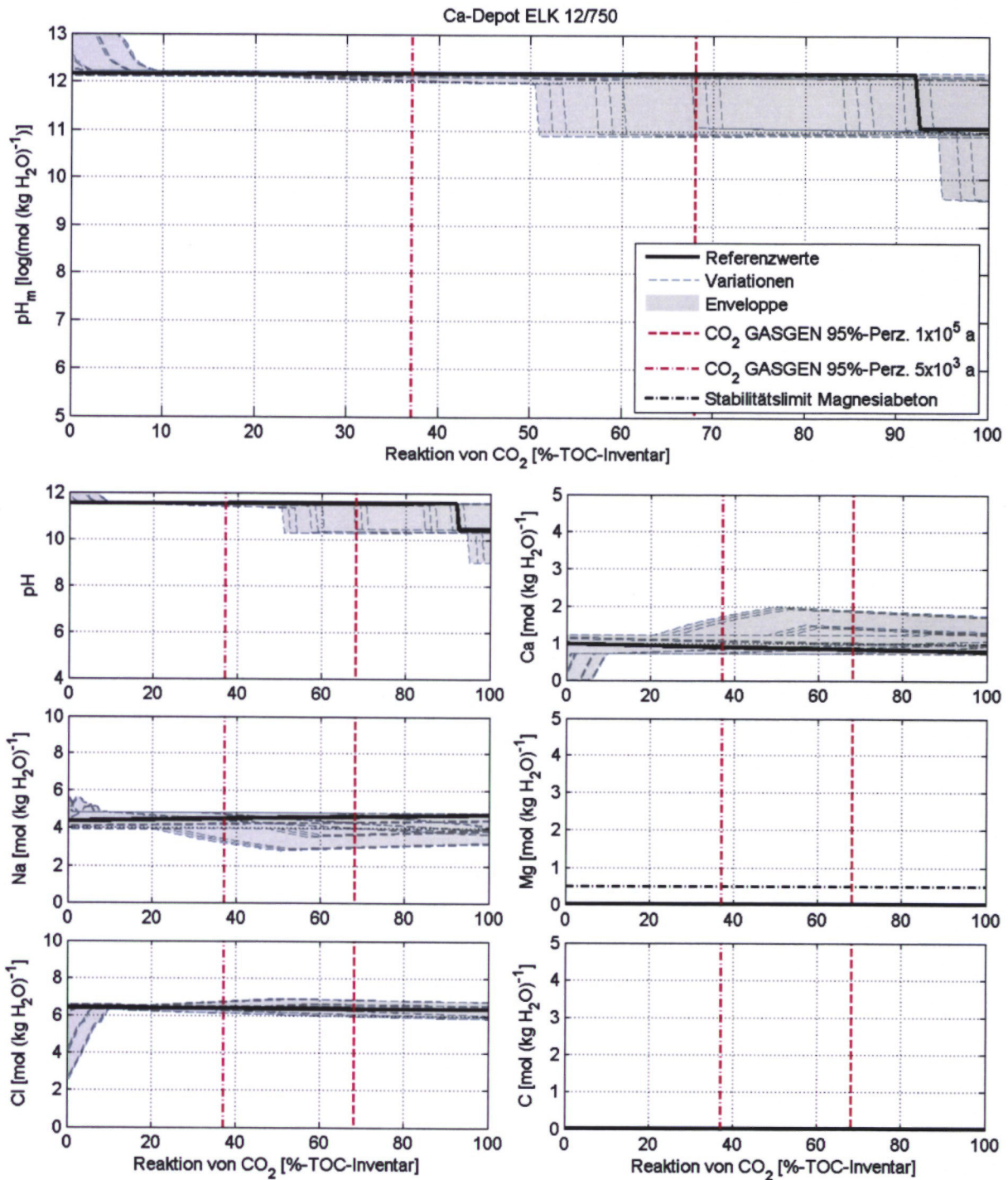


Abb. 11 Milieuentwicklungen in der ELK 12/750 mit Ca-Depot.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 50 von 83 Stand: 30.01.2016
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	

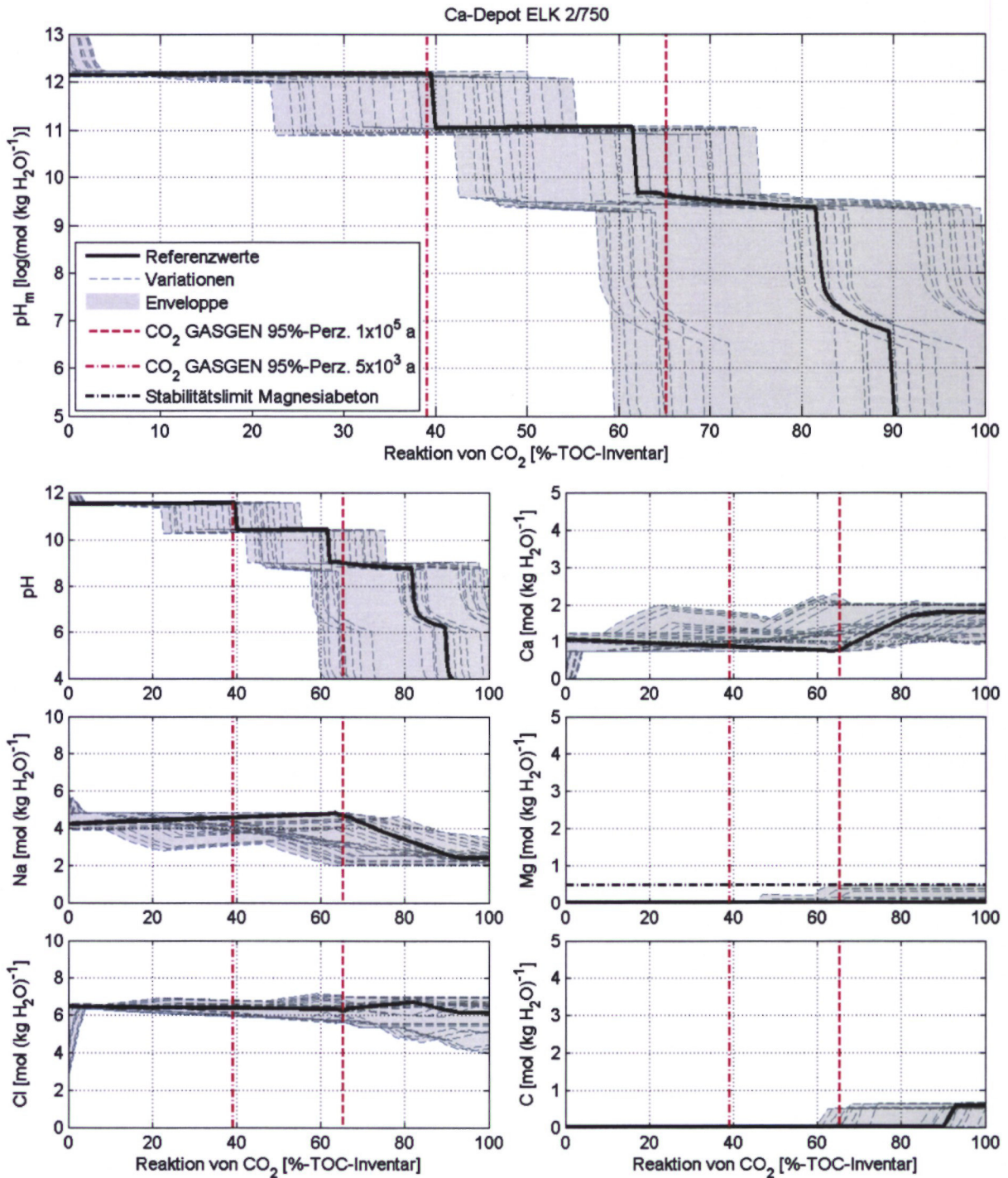


Abb. 12 Milieuentwicklungen in der ELK 2/750 mit Ca-Depot.





Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 51 von 83 Stand: 30.01.2016
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	

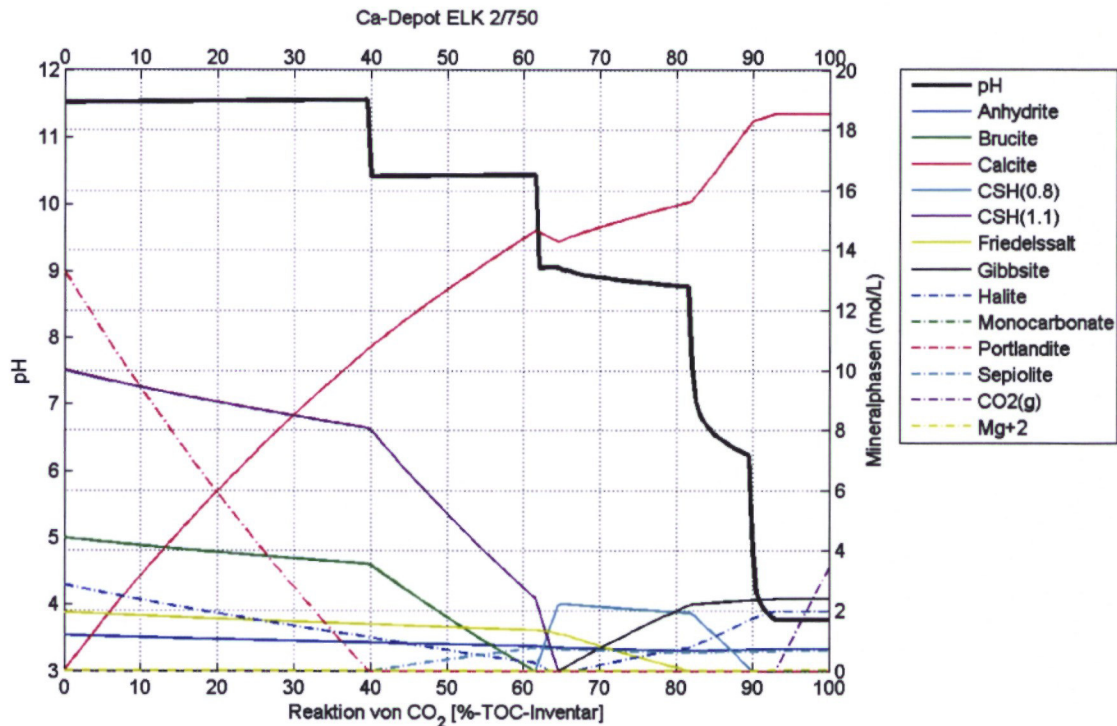



Abb. 13 Entwicklung der Mineralphasen in der ELK 2/750 mit fortschreitender CO<sub>2</sub>-Bildung für die Referenzsimulation.

Die Zusammensetzung der Mineralphasen in der ELK 2/750 (vgl. Abb. 13) belegt, dass bei einem hohen pH<sub>m</sub>-Wert > 9 die Mg-reichen Mineralphasen Brucit und Sepiolit aus der Lösung ausfallen. Mit zunehmender Bildung von CO<sub>2</sub> wird Ca als Calcite aus der Lösung ausfallen. Der Wechsel vom Ca- zum Na-reichen System (und bis zum Umschlagen in ein saures System) wird durch die kontinuierliche Fällung von Ca-Carbonaten (hier Calcit) begleitet. Zuerst werden Portlandit und CSH(1.1)-Phasen des Zementsteins gelöst, dann CSH(0.8)-Phasen. Ist das Puffervermögen für das entstehende CO<sub>2</sub> in der ELK aufgebraucht – kein weiterer Calcit fällt aus –, wird der CO<sub>2</sub>-Gehalt in der Lösung ansteigen und der pH<sub>m</sub>-Wert in den sauren Bereich fallen. Mit fortschreitender CO<sub>2</sub>-Bildung wird CO<sub>2</sub> den Partialdruck in der Gasphase überschreiten und in die Gasphase entweichen, so dass der saure pH<sub>m</sub>-Wert stabil bleibt. Die Mg-Konzentration der Lösung liegt bei dieser Systementwicklung im gesamten Zeitraum nahe Null.

### 6.3.4.7 Einlagerungskammer 1/750

In die ELK 1/750 kann Ca-Depot unter der Firste eingebracht werden, siehe Abb. 2. Die Abb. 14 zeigen die Entwicklungen des geochemischen Milieus in der ELK bei Einbringen von Ca-Depot anhand des pH<sub>m</sub>-Werts und der Lösungskonzentrationen von Hauptelementen.

Die möglichen Milieuentwicklungen in der ELK 1/750 sind im Bewertungszeitraum fast gleich mit denen in der ELK 2/750, siehe oben. Unterschiede der Milieuentwicklungen sind nur quantitativer Natur bezüglich des Umsatzes von organischem Kohlenstoff zu CO<sub>2</sub>. Erst bei einem Umsatz von

				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II</b>			
<b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>							
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	Seite: 52 von 83	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

mehr als 55 % des gesamten organischen Kohlenstoffs zu CO<sub>2</sub> sinkt in einigen Simulationen der pH<sub>m</sub>-Wert auf 9,5, bleibt jedoch bis zu einem Umsatz von knapp 80 % des gesamten organischen Kohlenstoffs zu CO<sub>2</sub> oberhalb von pH<sub>m</sub> 9. Erst bei einem solch hohen Umsatz zu CO<sub>2</sub> steigt in den Simulationen die Mg-Konzentration signifikant und der pH<sub>m</sub>-Wert sinkt in den sauren Bereich ab. Deshalb ist eine Versauerung in der ELK 1/750 im Bewertungszeitraum als unwahrscheinlich zu beurteilen





Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 53 von 83 Stand: 30.01.2016
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	

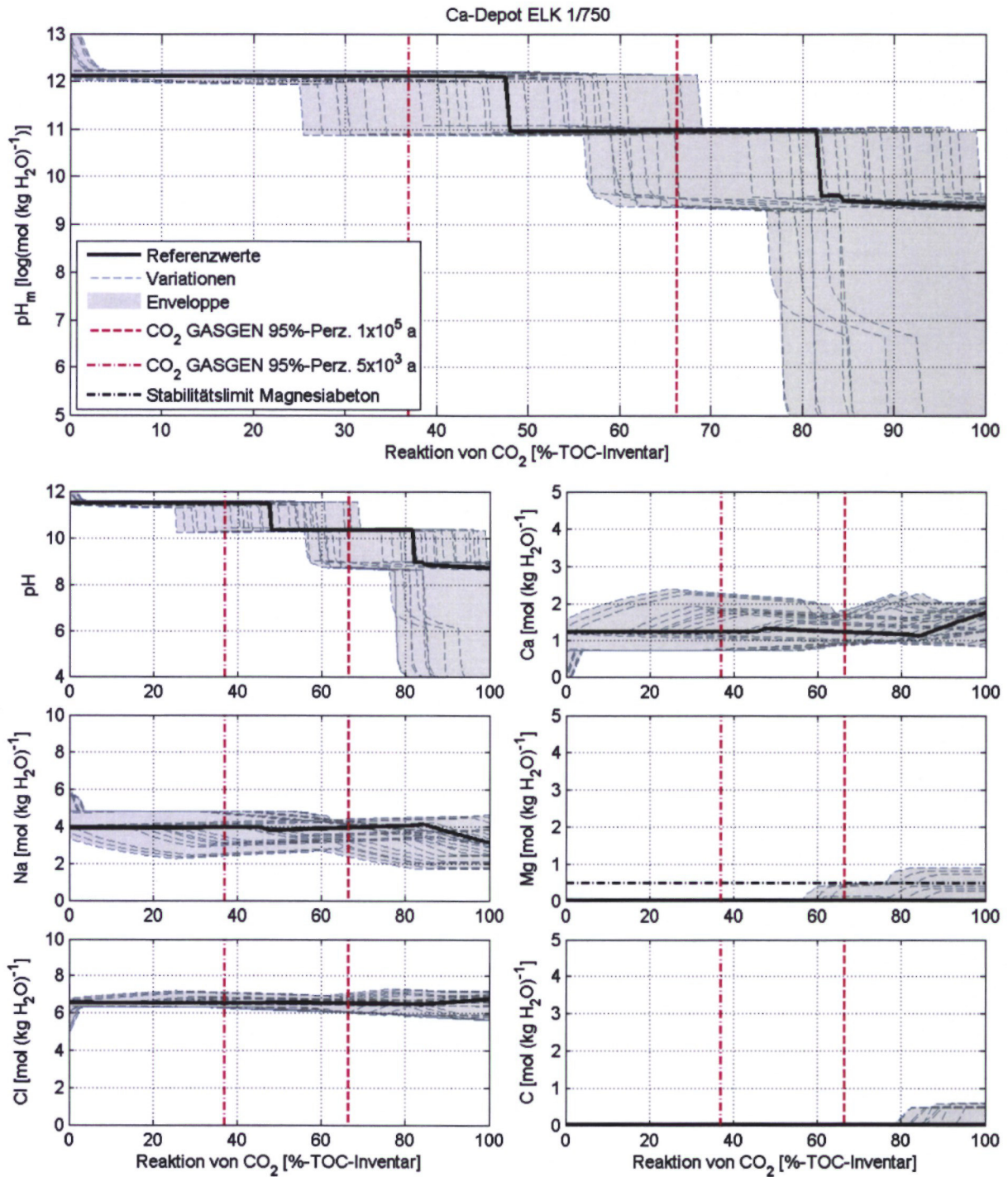



Abb. 14 Milieuentwicklungen in der ELK 1/750 mit Ca-Depot.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 54 von 83 Stand: 30.01.2016	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

## 6.4 KLASSIFIZIERUNG DER KAMMERSPEZIFISCHEN MILIEUENTWICKLUNGEN

Die kammerspezifische Entwicklung des Milieus bzw. die möglichen Lösung-Feststoff-Systeme in den ELK werden für die frühe und späte Phase der Milieuentwicklung anhand des  $pH_m$ -Werts und der Konzentrationen der Hauptkomponenten Natrium, Calcium und Magnesium gemäß [GRS/AF 2014] klassifiziert. Das frühe Milieu beschreibt die möglichen Lösung-Feststoff-Systeme im Gleichgewicht aller reaktiven Komponenten. Als spätes Milieu werden die möglichen Entwicklungszustände des Milieus bzw. die Lösung-Feststoff-Systeme bei einer reagierten  $CO_2$ -Menge, die dem 95%-Perzentil der  $CO_2$ -Bildung nach 100 000 Jahren gemäß den Gasbildungsrechnungen entspricht, definiert. In Tab. 7 und Tab. 8 sind die Bandbreiten von  $pH_m$ -Wert, von pH-Wert und von Lösungskonzentrationen der Hauptkomponenten für alle Simulationen, resultierend aus den Variationen des Stoffinventars, aufgelistet. Die Werte für die Referenzsimulation sind in Klammern beigefügt. Außerdem sind für jede ELK die Lösungssysteme gemäß der Klassifizierung aus [GRS/AF 2014] entsprechend

- (1) stark alkalische  $CaCl_2$ -reiche Lösungssysteme ( $pH_m > 10$ )
- (2) alkalische  $CaCl_2$ - $NaCl$ -reiche Lösungssysteme ( $pH_m \sim 9$ )
- (3) alkalische  $NaCl$ -reiche Lösungssysteme ( $7 < pH_m < 9$ )
- (4) alkalische  $MgCl_2$ -reiche Lösungssysteme ( $7 < pH_m < 9$ )
- (5) saure  $MgCl_2$ -Lösungssysteme ( $pH_m < 7$ )

aufgeführt.


Bei dieser Klassifizierung wurde festgestellt, dass sich bei den Milieuentwicklungen mit Ca-Depot Lösung-Feststoff-Systeme einstellen können, die in diese Klassifizierung nicht eingeordnet werden können<sup>18</sup>. Dies sind Lösung-Feststoff-Systeme mit  $pH_m > 10$ , aber einer geringeren  $CaCl_2$ -Molalität als  $1,0 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ , die für das stark alkalische  $CaCl_2$ -reiche Lösungssystem (1) gefordert wird (vgl. [GRS/AF 2014]). Daher wird ein weiteres Lösungssystem klassifiziert:

- (6) stark alkalische  $NaCl$ -reiche Lösungssysteme ( $pH_m > 10$ ).

Tab. 7 und Tab. 8 umfassen nur die ELK, in die Ca-Depot eingebracht wird, da die Erkenntnisse vorerst nur der Beurteilung der Anforderungen an und der Ziele für das Ca-Depot gemäß Kapitel 2 dienen.


<sup>18</sup> Bei der Festlegung der Klassifizierung in [GRS/AF 2014] wurden nur Milieuentwicklungen bei Nachverfüllung der ELK mit Mg-Depot betrachtet.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 55 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

Tab. 7 Klassifizierung der kammerspezifischen Lösungssysteme (Beginn).


	ELK	7/725(Na2)	4/750	5/750	11/750
frühes Milieu	pH	8,3 - 11,1 (8,3)	11,5 - 13,9 (12,4)	8,3 - 11,2 (9,1)	10,1 - 11,5 (11,3)
	pH <sub>m</sub>	9,0 - 11,8 (9,0)	12,1 - 13,7 (13,0)	9,1 - 11,9 (9,8)	10,9 - 12,1 (11,9)
	Ca [mol·(kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	< 0,1	< 0,1 - 1,2 (< 0,1)	2,8 - 3,6 (3,4)	1,2 - 3,6 (2,7)
	Mg [mol·(kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	< 0,1 - 1,8 (1,6)	< 0,1	< 0,1 - 1,0 (< 0,1)	< 0,1
	Na [mol·(kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	2,6 - 5,1 (2,9)	3,9 - 6,0 (6,0)	0,8 - 1,2 (1,1)	1,0 - 3,9 (1,8)
	Lösungssysteme laut Klassifizierung	(3),(6)	(1),(6)	(1),(2)	(1)
spätes Milieu	pH	5,7 - 8,7 (8,3)	11,5 - 11,6 (11,6)	4,1 - 8,3 (7,9)	8,4 - 10,3 (10,2)
	pH <sub>m</sub>	6,4 - 9,4 (9,0)	12,1 - 12,2 (12,2)	4,8 - 9,0 (8,7)	9,1 - 10,9 (10,9)
	Ca [mol·(kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	< 0,1	0,7 - 1,2 (0,7)	0,1 - 1,9 (0,4)	1,4 - 3,0 (2,7)
	Mg [mol·(kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	0,5 - 3,1 (1,8)	< 0,1	1,4 - 3,9 (3,4)	< 0,1 - 1,1 (< 0,1)
	Na [mol·(kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	1,3 - 4,3 (2,7)	3,5 - 4,8 (4,8)	0,5 - 1,3 (0,7)	1,2 - 3,7 (1,9)
	Lösungssysteme laut Klassifizierung	(3),(4),(5)	(1),(6)	(2),(4),(5)	(1),(2)

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 56 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

Tab. 8 Klassifizierung der kammer-spezifischen Lösungssysteme (Fortsetzung).

	ELK	12/750	2/750	1/750
frühes Milieu	pH	11,5 - 12,8 (11,5)	11,5 - 12,8 (11,5)	11,4 - 12,6 (11,5)
	pH <sub>m</sub>	12,1 - 13,1 (12,2)	12,1 - 13,1 (12,1)	12,0 - 13,1 (12,1)
	Ca [mol·(kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	< 0,1 - 1,2 (1,0)	< 0,1 - 1,2 (1,1)	< 0,1 - 1,6 (1,2)
	Mg [mol·(kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	< 0,1	< 0,1	< 0,1
	Na [mol·(kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	3,9 - 5,8 (4,3)	3,9 - 6,0 (4,2)	3,3 - 6,0 (3,9)
	Lösungssysteme laut Klassifizierung	(1),(6)	(1),(6)	(1),(6)
spätes Milieu	pH	10,3 - 11,6 (11,6)	3,8 - 10,5 (9,0)	8,7 - 11,6 (10,4)
	pH <sub>m</sub>	10,9 - 12,2 (12,2)	4,4 - 11,1 (9,6)	9,3 - 12,1 (11,0)
	Ca [mol·(kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	0,7 - 1,9 (0,8)	0,7 - 2,2 (0,7)	0,9 - 1,8 (1,2)
	Mg [mol·(kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	< 0,1	< 0,1 - 0,5 ( $< 0,1$ )	< 0,1 - 0,4 ( $< 0,1$ )
	Na [mol·(kg H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	2,9 - 4,8 (4,6)	2,0 - 4,8 (4,7)	2,4 - 4,4 (3,9)
	Lösungssysteme laut Klassifizierung	(1),(6)	(1),(2),(3),(5),(6)	(1),(2),(3),(6)



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 57 von 83 Stand: 30.01.2016	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

## 7 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Ergebnisse der Modellrechnungen weisen auf einige wichtige Aspekte der Milieuentwicklungen in den ELK hin, die teilweise aus bisherigen Erkenntnissen ohne den Einfluss von Ca-Depots (vgl. [INE 2006a], [INE 2006b], [ALSA 2011b] [ALSA 2011c], [GRS/AF 2014]) bereits bekannt sind und durch diese Ergebnisse bestätigt werden:


- Entscheidend für das initiale Milieu ist das Verhältnis von Zementmenge zu Lösungsvolumen. Je grösser dieses Verhältnis, desto höher ist der initiale  $\text{pH}_m$ -Wert. Der maximale initiale  $\text{pH}_m$ -Wert wird durch die Löslichkeit von Portlandit bestimmt.
- In ELK 6/750 und ELK 7/750 ist die Menge an Zement in den Abfallgebinden (ohne Depot) ausreichend für hohe  $\text{pH}_m$ -Werte  $> 10$  im initialen Milieu und auch für die Stabilisierung dieses Milieus im Bewertungszeitraum.
- Entscheidend für die mittel- und langfristige Milieuentwicklung ist das Verhältnis der Mengen organischen Kohlenstoffs zu Zement. Je grösser dieses Verhältnis, desto eher ist eine Versauerung des Milieus möglich.

Weitere Ergebnisse der Modellrechnungen weisen auf wichtige Aspekte der Systementwicklung hin, die ursächlich mit der erhöhten Zementmenge in den ELK durch die (potenziellen) Ca-Depots in Zusammenhang stehen:

- In allen ELK mit Ca-Depot PZ35 werden für das initiale und das frühe Milieu stark alkalische Lösung-Feststoff-Systeme berechnet ( $\text{pH}_m > 10$ ). Diese Lösung-Feststoff-Systeme dominieren auch unter Berücksichtigung der Ungewissheiten der Stoffinventare.
- In einigen ELK mit Ca-Depot PZ35 bleiben die stark alkalischen Lösung-Feststoff-Systeme ( $\text{pH}_m > 10$ ) langfristig bestehen. In den ELK 4/750, 11/750 und 12/750 dominieren diese stark alkalischen Lösung-Feststoff-Systeme ( $\text{pH}_m > 10$ ) langfristig sogar unter Berücksichtigung der Ungewissheiten der Stoffinventare.
- In den ELK 5/750, 2/750 und 7/725 ist eine Versauerung des Milieus in einer späten Phase des Bewertungszeitraums trotz des erhöhten Puffervermögens durch Ca-Depot als wahrscheinlich zu beurteilen – jedoch nur bei ungünstigen Kombinationen der Stoffinventare und bei hohem Umsatz von organischem Material zu  $\text{CO}_2$  (Gasbildung).
- In der ELK 1/750 ist eine Versauerung im Bewertungszeitraum auszuschließen.
- In ELK 5/750 und ELK 2/750 ist der berechnete Grad der Versauerung mit  $\text{pH}_m < 6$  hoch.
- In den ELK mit Ca-Depot PZ35 liegen die Mg-Konzentrationen im initialen und frühen Milieu zumeist bei  $< 0,5 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$ ; in einigen der ELK bleibt die geringe Mg-Konzentration im gesamten Bewertungszeitraum bestehen, teilweise sogar dominierend. Gemäß [VOI 2008], [AF 2009] ist in diesem Milieu die chemische Langzeitstabilität der Sorelphasen nicht gewährleistet. Der Einfluss dessen auf die Strömungsbarrieren aus Sorelbeton in unmittelbarer Nähe dieser ELK ist zu prüfen.

Werden die in Kapitel 6 dargestellten Ergebnisse an den im Kapitel 2 genannten Anforderungen und Zielen für das Ca-Depot gespiegelt, sind folgende Schlussfolgerungen zu ziehen:



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 58 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

**A1a:** Die Wirksamkeit des Ca-Depots darf nicht in signifikantem Maß davon abhängen, ob die Einlagerungsbereiche und deren Umgebung als Notfallmaßnahme kontrolliert mit einer  $MgCl_2$ -Lösung gegengeflutet werden oder ob die zufließende Lösung Deckgebirgslösung ist, die sich mit nicht prognostizierbarem zeitlichem Verlauf durch Umlösung am Versatz und am anstehenden Gebirge in ihrer Zusammensetzung geändert hat.

Diese Anforderung kann nicht abschließend beurteilt werden: Sollte die Lösung, die in die ELK eindringt, infolge von Aufsättigungen der Zutrittslösung aus dem Deckgebirge an Kalisalzgestein und Versatz in der Grube weitgehend an  $MgCl_2$  gesättigt sein – entsprechend einer Lösung nahe der Zusammensetzung am invarianten Punkt Q (bzw. IP21) – sind die Unterschiede der Milieuentwicklungen im Vergleich zu denen bei der geplanten Gegenflutung der ELK mit einer Lösung nahe der Zusammensetzung am invarianten Punkt R (bzw. IP19) geringfügig. Dagegen sind die möglichen Milieuentwicklungen bei Eindringen einer an  $MgCl_2$  deutlich untersättigten NaCl-Lösung oder gar einer an NaCl untersättigten Lösung noch nicht umfassend untersucht: die Milieuentwicklungen in den Modellrechnungen beginnen mit dem Zufluss von  $MgCl_2$ -geättigter Lösung.

**Z1b:** Das Ca-Depot soll geochemisch kompatibel mit vor Ort anstehenden Salzen (insbesondere Steinsalz und Carnallit) und dem Baustoff Sorelbeton sein. Kompatibel heißt im Zusammenhang mit dem Ziel Z1b, dass das in den erforderlichen Mengen (vgl. Z1e) eingebrachte Ca-Depot bei Lösungskontakt mit den genannten Feststoffen und unter den im Grubengebäude möglichen Bedingungen keine signifikanten Umlösungsprozesse an den genannten Feststoffen auslöst.

Ca-Depot bzw. Portlandzement ist nicht chemisch kompatibel mit allen vor Ort anstehenden Salzgesteinen und Versatzmaterialien: Die durch die Korrosion von Zement entstehende Ca-reiche Lösung ist an  $MgCl_2$  und  $MgSO_4$  ungesättigt und befindet sich mit Carnallit und kieseritischem bzw. polyhalitischem Übergangssalz nicht im Gleichgewicht. Diese Kalisalze werden „umgelöst“ bzw. einige Kalisalzminerale, z. B. Carnallit, Kieserit und Polyhalit, gelöst. Ebenso sind Sorelphasen im Kontakt mit Ca-reicher und an  $MgCl_2$  stark untersättigter Lösung chemisch instabil. Deshalb unterliegt Sorelbeton der Korrosion.

**A/Z1c:** Solange die Kapazität des Ca-Depots (vgl. Z1e) nicht aufgebraucht ist, soll das Ca-Depot den  $pH_m$ -Wert der Lösung in der Bandbreite  $7 \leq pH_m \leq 10$  puffern, wobei die untere Grenze als Anforderung, die obere Grenze als Ziel zu berücksichtigen ist.

Solange die Kapazität des Ca-Depots nicht aufgebraucht ist, wird die Anforderung ( $pH_m > 7$ ) erfüllt. Das Ca-Depot PZ35 reicht jedoch nicht in jeder ELK aus, um die Pufferkapazität im Bewertungszeitraum zu erhalten, siehe Z1e: das betrifft die ELK 7/725, 5/750<sup>19</sup> und 2/750 (Tab. 7 und Tab. 8, Lösungssystem (5)).

Das Ziel ( $pH_m < 10$ ) wird in allen ELK bei Verfüllung mit Ca-Depot PZ35 verfehlt; in einigen ELK nur in der initialen und frühen Phase, in einigen ELK im gesamten Bewertungszeitraum: letzteres betrifft die ELK 4/750, 11/750 und 12/750 (Tab. 7 und Tab. 8, Lösungssysteme (1) und (6)).

**A1d:** Solange die Kapazität des Ca-Depots (vgl. Z1e) nicht aufgebraucht ist, muss das Ca-Depot die Carbonat-Konzentration  $[CO_3^{2-}]$  in der Lösung auf Werte  $\leq 10^{-4}$  mol/l begrenzen.

<sup>19</sup> Der Resthohlraum in der ELK 5/750 ist so gering ist, dass eine Verfüllung in keinem Fall – also unabhängig vom Versatzmaterial – zur Erfüllung dieser Anforderung führen wird.





Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 59 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

Solange die Kapazität des Ca-Depots nicht aufgebraucht ist, wird die Anforderung erfüllt. Das Ca-Depot PZ35 reicht aber nicht in jeder ELK aus, um die Carbonat-Konzentration  $[\text{CO}_3^{2-}]$  im gesamten Bewertungszeitraum zu begrenzen, siehe Z1e: das betrifft die ELK 7/725, 5/750 und 2/750 (Tab. 7 und Tab. 8, Lösungssystem (5)).

**Z1e:** Wenn technisch möglich, ist in jede ELK ein Ca-Depot einzubringen, dessen Inventar auf die geochemische Bindung jener  $\text{CO}_2$ -Menge<sup>20</sup> ausgelegt ist, deren Bildung kumuliert über lange Zeit mit großer Wahrscheinlichkeit nicht überschritten wird. Konkretisiert wird dies mit dem 95-Perzentilwert der kumuliert gebildeten  $\text{CO}_2$ -Menge nach 100 000 Jahren, bezeichnet mit  $P_{95}[\text{CO}_2(100\ 000\ \text{a})]$ . Ist dies technisch nicht möglich, wird ein möglichst großer Teil dieses Ca-Inventars in die ELK verbracht und auf jedem möglichen Austrittspfad außerhalb dieser ELK ein zusätzliches Ca-Depot platziert, dessen Inventar dem fehlenden Inventar in der ELK entspricht. Der Zielwert für das Inventar des Ca-Depots, für dessen Erreichen ein erheblicher technischer Aufwand aus langzeitsicherheitlichen Gründen gerechtfertigt ist, ist auf die chemische Bindung der  $\text{CO}_2$ -Menge ausgelegt, die wahrscheinlich kumuliert während der Zeitperiode mit voraussichtlich erheblicher Lösungsauspressung aus der Grube gebildet wird. Dieser Zielwert wird durch den Medianwert der kumuliert gebildeten Gasmenge nach 5000 Jahren, bezeichnet mit  $P_{50}[\text{CO}_2(5000\text{a})]$ , konkretisiert.


Mit der Auslegung Portlandzement PZ35 für die Ca-Depots wird in den ELK 7/725, 5/750 und 2/750 die im Betrachtungszeitraum von 100 000 Jahren kumuliert gebildete  $\text{CO}_2$ -Menge nur partiell geochemisch gebunden, siehe  $P_{95}[\text{CO}_2(100\ 000\ \text{a})]$  für diese ELK. Außerdem besteht nur für die ELK 7/725 die Möglichkeit, die fehlende Menge an Portlandzement PZ35 in die kammerspezifischen Austrittspfade in unmittelbarer Nähe der ELK einzubringen, ohne dass Umläufigkeiten der Ca-Depots in den Austrittspfaden zu besorgen sind. Hingegen werden die Zielwerte für die Menge an Ca-Depot, das nach 5000 Jahren gebildete  $\text{CO}_2$  vollständig durch Zement zu binden, erreicht, siehe  $P_{50}[\text{CO}_2(5000\text{a})]$  für diese ELK.

**Z1f:** Das Material bzw. die Korrosionsprodukte des Ca-Depots sollten das nachfolgend beschriebene gedankliche Experiment erfüllen. Betrachtet wird eine zylinderförmige Probe des Materials mit einem Durchmesser von 1 m und einer Länge von 1 m, welche in der Mitte in Längsrichtung von einem Riss durchzogen wird. Diese Probe wird in definierter Weise mit  $\text{CO}_2$ -haltiger Lösung in Kontakt gebracht: Die Lösung wird in axialer Richtung mit der zeitlich konstanten Filtergeschwindigkeit von 0,1 m/a über eine Stimfläche in den Probekörper eingepresst (Filtergeschwindigkeit bezogen auf die gesamte Stimfläche des Probekörpers). Der Manteldruck des Zylinders hat dabei einen konstanten Wert, welcher den gebirgsmechanischen Spannungsverhältnissen 300 Jahre nach Stilllegung der Schachanlage auf der 750-m-Sohle entspricht. In Verbindung mit dem Manteldruck betrage die Transmissivität des Risses längs der Probe vor Beginn der chemischen Wechselwirkung zwischen dem Depot-Material und der  $\text{CO}_2$ -haltigen Lösung  $10^{-5}\ \text{m}^2/\text{s}$ . Das gedankliche Experiment wird bei einem Lösungsdruck von 9 MPa durchgeführt.

Das gedankliche Experiment basiert auf einer so genannten Ausgangslösung. Diese ist ein stilisierter Repräsentant für die Lösung in einer ELK unter der hypothetischen Randbedingung, dass kein  $\text{CO}_2$  gebildet wird, wobei die Ausgangslösung aber bei Atmosphärendruck mit dem  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Atmosphäre zunächst gesättigt wurde. Darüber hinaus ist die Ausgangslösung für das gedankliche Experiment wie folgt definiert: 1 m<sup>3</sup> Q-Lösung wird mit 300 kg Portlandzementstein bei anstehendem Halit equilibriert. Der Portlandzement weist eine Zusammensetzung auf, die etwa

<sup>20</sup> Unter  $\text{CO}_2$  sind die anorganischen Kohlenstoffverbindungen, u. a.  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ , subsummiert.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus          Portlandzement auf das geochemische          Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern          der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 60 von 83 Stand: 30.01.2016	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

der mittleren Zusammensetzung des Zementsteins in den Abfallgebinden entspricht. Die in den Probekörper eingepresste Lösung ergibt sich aus der Ausgangslösung durch Zugabe von CO<sub>2</sub> bis pH<sub>m</sub> 6 erreicht ist (nach Einstellen des chemischen Gleichgewichts).

Die Zielsetzung für das Material lautet wie folgt: Im beschriebenen gedanklichen Experiment darf der pH<sub>m</sub>-Wert der Lösung, die aus dem Probekörper austritt, nicht unter 7 absinken, solange insgesamt weniger als 80 % des Ca-Inventars des gesamten Probekörpers durch CO<sub>2</sub>-Bindung aufgebraucht ist. Der Nachweis soll über ein reales Experiment unter übertragbaren Bedingungen erfolgen.

Es ist zweifelhaft, ob dieses Gedankenexperiment für den Portlandzement PZ35 umfassend erfüllt sein muss, denn Zement verhält sich anders als Brucit, für das die Anforderung ursprünglich formuliert wurde: die Verfügbarkeit des Puffers – das Calcium-Inventar von Portlandzement PZ35 – ist durch dessen Lösungsverfügbarkeit infolge der Zementkorrosion, die bei Kontakt mit der Flutungslösung quantitativ erfolgt, gegeben. Es stellt sich aber die Frage, ob die Verfügbarkeit des Calcium-Inventars nachhaltig genug ist, da das gesamte Calcium in einem kurzen Zeitraum in Lösung geht und durch Konvergenz bzw. Gasspeicherung aus den ELK verdrängt werden kann, während die CO<sub>2</sub>-Bildung über einen wesentlich längeren Zeitraum anhalten wird.


**Z1g:** Sofern mehrere Materialien die Anforderungen und Ziele in vergleichbarer Weise erfüllen und damit als Ca-Depot zur Auswahl stehen, ist jenes Material zu wählen, das die besseren Sorptions-eigenschaften für die potenziell sicherheitsrelevanten Radionuklide Uran, Plutonium, Thorium, Americium, Neptunium, Protactinium, Radium und Zinn (bzw. deren Vorläuferradionuklide) aufweist. Die Sorptionseigenschaften eines Materials für das Ca-Depot werden experimentell bestimmt. Dabei sollen kammer-spezifische Lösungen mit Radionukliden in typischen Aktivitätsverhältnissen in ein stationäres Gleichgewicht mit dem Material gebracht werden. Das Verhältnis Feststoff zu Lösung soll ebenfalls typische Werte gemäß den aktuellen kammer-spezifischen Inventaren aufweisen. Als Bewertungsgröße wird die resultierende Radiotoxizität in Lösung verwendet.

Es liegen standortspezifische Sorptionsdaten für die Elemente Americium (Am) und Plutonium (Pu) vor [INE 2012]. Dort werden Sorptionsdaten für Am und Pu in stark alkalischen (pH<sub>m</sub> ≈ 11) und alkalischen (pH<sub>m</sub> ≈ 9) CaCl<sub>2</sub>-reichen Lösungs-Feststoff-Systemen angegeben. Es wurde gezeigt, dass die Rückhaltung für Pu und Am in den CaCl<sub>2</sub>-reichen Systemen mindestens der in alkalischen MgCl<sub>2</sub>-reichen Systemen entspricht. Weitere Sorptionsdaten für die Elemente Neptunium, Uran, Radium und Technetium wurden für das Lösungs-Feststoff-System Zement/Q-Lösung in [INE 2010] publiziert. Ob diese Daten uneingeschränkt auf die Systeme in den ELK der Schachanlage Asse angewendet werden können, wird nicht ausgeführt.

Durch Ca-Depots werden die Mengen der Sorbenzien Zement und Zementkorrosionsprodukte erhöht, so dass sich das Sorptionsvermögen in den ELK mit Ca-Depot erhöht. In den ELK mit Ca-Depot, die eine Dominanz der Ca-reichen stark alkalischen Systeme für den gesamten Betrachtungszeitraum aufweisen, könnten zudem höhere Sorptionskoeffizienten für Am und Pu im gesamten Betrachtungszeitraum angesetzt werden.

**Z2a:** Das Material soll sowohl vor als auch nach den Reaktionen mit Lösung und CO<sub>2</sub> als Zielwert eine Permeabilität von  $\geq 10^{-12} \text{ m}^2$  aufweisen. Das Minimalziel lautet, dass die eingebrachten Ca-Depots an den Einbauorten bei Berücksichtigung der Zementkorrosion keine in signifikantem Maß nachteiligen hydraulischen Widerstände darstellen.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 61 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

Bisher liegen keine Erkenntnisse zu den Strömungswiderständen von Zement und dessen Korrosionsprodukten in den standortspezifischen Lösungs-Feststoff-Systemen vor. Zement mit W/Z 0,44 wird innerhalb weniger Jahre vollständig korrodiert, wobei das Korngerüst des Versatzstoffs komplett zerstört wird. Es wird davon ausgegangen, dass die Korrosionsprodukte bei Lösungsüberschuss ein Gel bilden und keinen signifikanten Strömungswiderstand aufweisen. Ob der Zielwert einer integralen Permeabilität von  $\geq 10^{-12} \text{ m}^2$  für die Korrosionsprodukte mit fortschreitender Carbonatisierung (Fällung von Calcit und anderen Carbonaten) überschritten wird, kann nicht belegt werden.

**Z2b:** *Durch Wechselwirkung mit Ca-Depot darf sich die Lösungsdichte weder in den ELK noch in deren Nahbereich (insbesondere nicht in Kammer 9/750) zusätzlich zur Änderung aufgrund der Kammerinhaltsstoffe ohne Depot und ohne CO<sub>2</sub>-Bildung um mehr als 25 kg/m<sup>3</sup> von der mittleren Dichte der technischen MgCl<sub>2</sub>-Lösung entfernen, die für das „Gegenfluten“ in den ELK vorgesehen wird.*

Hierzu liegen bisher keine gesicherten Erkenntnisse vor. Der Effekt der Milieuentwicklung auf die Lösungsdichte wurde bisher nicht untersucht.

**A3:** *Die mechanischen Eigenschaften des Materials und der Korrosionsprodukte dürfen nicht derart sein, dass die zu erwartenden Verformungen in der Grube dazu führen können, dass Ca-Depot in signifikantem Ausmaß aus den Hohlräumen ausgepresst wird, in die es eingebracht wurde.*

Ein Auspressen von Ca-Depot bzw. Korrosionsprodukten ist auszuschließen, da Verfüllbohrungen und andere Grubenbaue, wie Zugangsstrecken und Rolllöcher, vollständig nachverfüllt oder mit Strömungsbarrieren versehen werden.



Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 62 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

### 8 AUSWIRKUNGEN AUF DIE RADIONUKLID-QUELLTERME

Radionuklid-Quellterme beschreiben maximal mögliche Elementkonzentrationen dosisrelevanter Radioelemente unter Berücksichtigung von Elementlöslichkeiten und Sorption. Nach bisherigen Sicherheitsbetrachtungen des HMGU sind Radionuklide des Americium (Am), Plutonium (Pu), Thorium (Th), Neptunium (Np) und Uran (U), einschließlich ihrer Tochternuklide (Radionuklidketten), dosisrelevant und werden bei der Ableitung der Quellterme einbezogen. Für alle anderen Radionuklide werden die vom jeweiligen Inventar bestimmten Elementkonzentrationen berücksichtigt, d. h. es wird keine Löslichkeitsbegrenzung oder Sorption unterstellt.

Für die klassifizierte Lösung-Feststoff-Systeme liegen standortspezifische Elementlöslichkeiten von Am, Pu, Th, Np und U für unterschiedliche Redoxbedingungen vor. Die Kenntnisse deuten darauf hin, dass bei reduzierenden Redoxbedingungen in stark alkalischen  $\text{CaCl}_2$ -reichen Lösungssystemen ( $\text{pH}_m > 10$ ) deutlich höhere Th-Löslichkeiten auftreten als in alkalischen bzw. schwach sauren Lösungssystemen. Die folgende Abbildung illustriert dieses Erkenntnis: bei stark alkalischen Lösungen mit einer  $\text{CaCl}_2$ -Molalität über  $0,5 \text{ mol} \cdot (\text{kg H}_2\text{O})^{-1}$  ist eine signifikante Erhöhung der Th(IV)-Löslichkeit zu beobachten – im Vergleich zu alkalischen und schwach sauren Lösungssystemen.

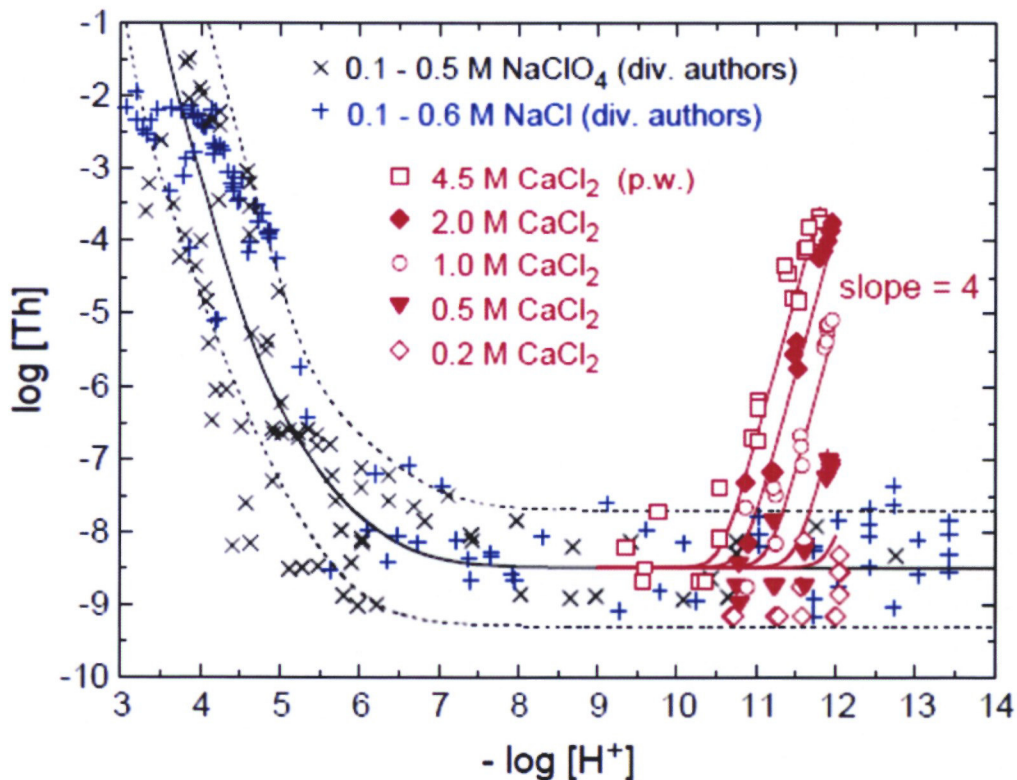


Abb. 15 Löslichkeit von Th(IV)-Hydroxid in NaCl- und  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen, aus [ALT 2004]<sup>21</sup>.

<sup>21</sup> In [ALT 2004] entspricht die Notation  $-\log[\text{H}^+]$  der hier verwendeten Definition des  $\text{pH}_m$ -Werts.





Bundesamt für Strahlenschutz


**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachtanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 63 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

Bei neuen experimentellen Untersuchungen des FZK-INE wird dieser Effekt der erhöhten Th(IV)-Löslichkeit in ähnlicher Art und Weise auch für Löslichkeiten andere vierwertiger Actiniden, wie Pu(IV), U(IV) und Np(IV), in alkalischen CaCl<sub>2</sub>-reichen Lösungen festgestellt (pers. Mitteilung). Durch Ca-Depots PZ35 werden in diesen ELK stark alkalische CaCl<sub>2</sub>-reiche Lösungen eingestellt und/oder solche Lösungssysteme langfristig stabilisiert, vgl. Tab. 7 und Tab. 8, Lösungssystem (1). Demzufolge werden die Elementlöslichkeiten von Th, Pu, U und Np durch Ca-Depots ungünstig beeinflusst.

Für die standortspezifischen Lösung-Feststoff-Systeme in den ELK wurden Sorptionsdaten für Am und Pu experimentell ermittelt [INE 2012]. Es wurden Sorptionskoeffizienten für stark alkalische (pH<sub>m</sub> ≈ 11) und alkalische (pH<sub>m</sub> ≈ 9) CaCl<sub>2</sub>-reiche Lösungs-Feststoff-Systeme für Am bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die Rückhaltung von Am in diesen CaCl<sub>2</sub>-reichen Systemen mindestens der Rückhaltung in alkalischen MgCl<sub>2</sub>-reichen Systemen entspricht. Durch das Einbringen von Ca-Depot PZ35 werden somit in diesen ELK nicht nur die Menge des Sorbens Zement erhöht sondern wahrscheinlich auch der Sorptionskoeffizient für Am.

In Anwendung der bisherigen Erkenntnisse hinsichtlich der Auswirkung von Elementlöslichkeiten und Sorption in den ELK wird erwartet, dass durch das Einbringen von Ca-Depot PZ35 die maximalen Konzentrationen von Th, Pu, U und Np ungünstig und die maximale Konzentration von Am günstig beeinflusst wird.

 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 64 von 83	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016	

## 9 BEWERTUNG

Anhand von *in-silico* Untersuchungen zu den Auswirkungen eines Portlandzements PZ35 auf das Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern wurde die Eignung von Portlandzementen bzw. Calcium-Depot als Versatzmaterial für die LAW Einlagerungskammern bewertet. Die vollständige Verfüllung der Resthohlräume in den LAW-Einlagerungskammern mit Portlandzement wurde als alternative Notfallmaßnahme anstatt der im Notfallplan veranschlagten Verfüllung mit Magnesium-Depot betrachtet. Ein direkter Vergleich mit den Auswirkungen von Magnesium-Depot auf das Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern soll nicht erfolgen.

Entsprechend den Anforderungen und Zielsetzungen für Magnesium-Depot wurden solche für ein Calcium-Depot formuliert und deren Erfüllung bei der Verwendung von Portlandzement PZ35 als alternatives Versatzmaterial analysiert. Die Analysen zeigen, dass mehrere generelle Ziele und Anforderungen nicht oder nur unzureichend erreicht bzw. erfüllt werden. Das betrifft

- die Zielsetzung, das chemische Milieu in den ELK im alkalischen Bereich ( $\text{pH}_m < 10$ ) zu puffern. Dieses Ziel wird in allen ELK in der initialen und der frühen Phase nach der Stilllegung, in einigen ELK im gesamten Bewertungszeitraum verfehlt.
- die Anforderung, die Carbonat-Konzentration  $[\text{CO}_3^{2-}]$  in der ELK im Bewertungszeitraum hinreichend zu begrenzen und somit eine Versauerung des Milieus ( $\text{pH}_m > 7$ ) als Folge der  $\text{CO}_2$ -Bildung zu verhindern.
- die Zielsetzung, dass das Versatzmaterial für die Einlagerungskammern geochemisch kompatibel mit allen vor Ort anstehenden Salzgesteinen und anderen Versatzmaterialien, insbesondere mit Sorelbeton, sein soll.

Die resultierende Umlösung von Kalisalzen bewirkt Entfestigung und Auflockerung der alterierten Gesteinsbereiche und kann somit die Stabilität des Tragsystems und die Integrität des Gesteins beeinträchtigen. Außerdem kann sich durch die Korrosion von Sorelbeton die Funktionsfähigkeit sowohl des stützenden Versatzes als auch von Strömungsbarrieren eingeschränkt werden. Dies würde sich ungünstig auf Systementwicklungen, Strömungsverhältnisse und Radionuklidtransport auswirken.

Des Weiteren werden durch das Einbringen von Calcium-Depot, nach bisherigen Erkenntnissen, ungünstige Auswirkungen auf Elementlöslichkeiten der sicherheitsrelevanten Elemente Thorium, Plutonium, Uran und Neptunium in den Einlagerungskammern erwartet.

Aufgrund dessen wird Portlandzement bzw. Calcium-Depot als alternatives Versatzmaterial für die Verfüllung der LAW-Einlagerungskammern als ungeeignet beurteilt.





Bundesamt für Strahlenschutz


**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 65 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

## LITERATURVERZEICHNIS

- [AF 2009] Endlager Morsleben: Sicherheitsanalyse für das verfüllte und verschlossene Endlager mit dem Programm PROSA, 9M 23220021, Colenco Bericht 4651/200, 03/2009.
- [AG 2012] Asse – Anforderungen an und Zielsetzungen für das Mg-Depot. Arbeitsgemeinschaft: AF-Consult; GRS; KIT-INE; IfG; BfS-PSP 09/2420; Memos AF 1764/21; GRS 550800-12; Stand: 17.08.2012.
- [ALSA 2011a] Schachanlage Asse. Modellierung der Fluidbewegung und des Radionuklidtransports. Datensatz und Strukturmodell. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Braunschweig, AF-Colenco AG, Baden (Schweiz) und NRG, Petten (Niederlande). Gemeinsamer Bericht ALSA-C-AP1.B-GRX04. GRS-A-3569; Colenco-Bericht 1880/09. März 2011.
- [ALSA 2011b] Schachanlage Asse, Modellierung der Fluidbewegung und des Radionuklidtransports: Geochemisches Milieu in den Einlagerungskammern unter Berücksichtigung von Notfallmaßnahmen. ALSA-C-AP2.B-GRX05, GRS-A-3594, Colenco-Bericht 1880/10, Rev.1; NRG Petten, GRS Braunschweig, AF-Colenco AG, März 2011
- [ALSA 2011c] Schachanlage Asse, Modellierung der Fluidbewegung und des Radionuklidtransports: Gasbildung, Gemeinsamer Bericht ALSA-C-AP3.B-COX01, Konsortium AF-Colenco, GRS Braunschweig und NRG Petten, BfS Salzgitter, März 2011.
- [ALSA 2011d] Schachanlage Asse, Modellierung der Fluidbewegung und des Radionuklidtransports: Methoden der Modellrechnungen zur Konsequenzenanalyse, Gemeinsamer Bericht ALSA-C-AP5.B-COX02, Konsortium AF-Colenco, GRS Braunschweig und NRG Petten, BfS Salzgitter, März 2011.
- [ALT 2003] Almaier, M.; Metz, V.; Neck, V.; Müller, R.; Fanghägel, Th.: Solid-liquid equilibria of  $Mg(OH)_2(cr)$  and  $Mg_2(OH)_3Cl \cdot H_2O(cr)$  in the system  $Mg-Na-H-OH-Cl-H_2O$  at 25°C. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, vol. 67, pp. 3595-3601, 2003.
- [ALT 2004] Altmaier, M.; Neck, V.; Fanghanel, T.: Solubility and colloid formation of Th(IV) in concentrated NaCl and  $MgCl_2$  solution. *Radiochimica Acta*, vol. 92, pp. 537-543, 2004.
- [Asse 2009] Beschreibung der Lagerbereiche der Abfälle. Asse-GmbH; BfS-KZL 9A/13500000/BE/RA/0001/00. Salzgitter, 27.03.2009.
- [BfS 2010] Notfallplanung zur Minimierung der Konsequenzen eines auslegungsüberschreitenden Lösungsübertritts. BfS-KZL 9A/34000000/EBM/RB/0003/00, Asse-GmbH, BfS Salzgitter, 23.02.2010.
- [GRS/AF 2014] : Radionuklid-Quellterme der LAW-Einlagerungsbereiche in der Schachanlage Asse II für den Bezugsfall. Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, Braunschweig und AF-Consult, Baden, Schweiz; GRS-A-3740; AF 1764/49; 2014.
- [GRS/AF 2015] : Auswirkungen von Ungewissheiten des stofflichen Inventars in den Einlagerungsbereichen auf den Radionuklid-Quellterm mit Magnesium-Depot (in Bearbeitung).
- [HMW 1984] Harvie, C.E., Möller, N., and Weare, J.H., 1984, The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-  $SO_4$ -OH- $HCO_3$ - $CO_3$ - $CO_2$ - $H_2O$  system to high ionic strengths at 25°C: *Geochimica Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 723-751.



 <b>Bundesamt für Strahlenschutz</b>				<b>Auswirkungen von Calcium-Depots aus  Portlandzement auf das geochemische  Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  der Schachanlage Asse II</b>			
Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 66 von 83 Stand: 30.01.2016	
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		

- [INE 2004] Kienzler, B., Schlieker, M., Bauer, A., Metz, V., Meyer, H.: Langzeit-Auslaug- und Korrosionsexperimente an zementierten 1:1 Gebinden in der Schachanlage Asse. Wissenschaftliche Berichte FZKA 7059, Forschungs-zentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, 2004.
- [INE 2006a] Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für die Schachanlage Asse: Berechnung des Radionuklid-Quellterms auf Grundlage der Verfüllkonzepte G und MAW. Bericht FZK-INE 008/05. Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, im Auftrag des GSF-Forschungsbergwerks Asse, 2006.
- [INE 2006b] Experimentelles Programm zur Bestätigung der Ergebnisse von standortspezifischen Modellrechnungen für die Schachanlage Asse: Überprüfung der Gültigkeit thermodynamischer Rechnungen für die Einlagerungskammern bei Lösungsaustausch. Bericht FZK-INE 007/06. Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Entsorgungstechnik, im Auftrag des GSF-Forschungsbergwerks Asse, 2006.
- [INE 2010] Zusammenstellung von Daten zur wissenschaftlich belastbaren Abschätzung potentieller Strahlenexpositionen in der Umgebung der Schachanlage Asse II. KIT-Bericht 01/10, Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung, Februar 2010.
- [INE 2012] Studie zur Abschätzung der standortspezifischen Pu- und Am-Rückhaltung (Schachanlage Asse II). Abschlussbericht Experimentelle Überprüfung der Abschätzung kammer-spezifischer Pu- und Am-Konzentrationen für die Schachanlage Asse II. Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nukleare Entsorgung (INE) und Institut für Technische Chemie – Thermische Abfallbehandlung (ITC-TAB), Oktober 2012.
- [STR 2001] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung – StrlSchV) vom 20.07.2001, BGBl. I S. 1714, zuletzt geändert durch Art. 2 des G. vom 29.08.2008 BGBl. I S. 1793
- [TUC 2009] Erkundung und Bewertung der Herkunft und Genese der auf der 750- und der 775-m-Sohle des Endlagers für radioaktive Abfälle Asse auftretenden Salzlösungen und der in ihnen enthaltenden Radionuklide. BfS-KZL 9A/64224000/HE/RA/0001/00, Technische Universität Clausthal-Zellerfeld, BfS Salzgitter, 05/2009.
- [USGS 2015] PHREEQC (Version 3) -- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, [http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/)
- [VOI 2008] Nachweisführung der chemischen und geochemischen Langzeitbeständigkeit für ein Abdichtungsbauwerk im Hauptanhydrit aus Magnesiabeton, TU Bergakademie Freiberg, 9M 223 101-61, März 2008.





Bundesamt für Strahlenschutz

# Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 67 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		Stand: 30.01.2016

## ANHANG A: ERGEBNISSE DER GASBILDUNGSRECHNUNGEN

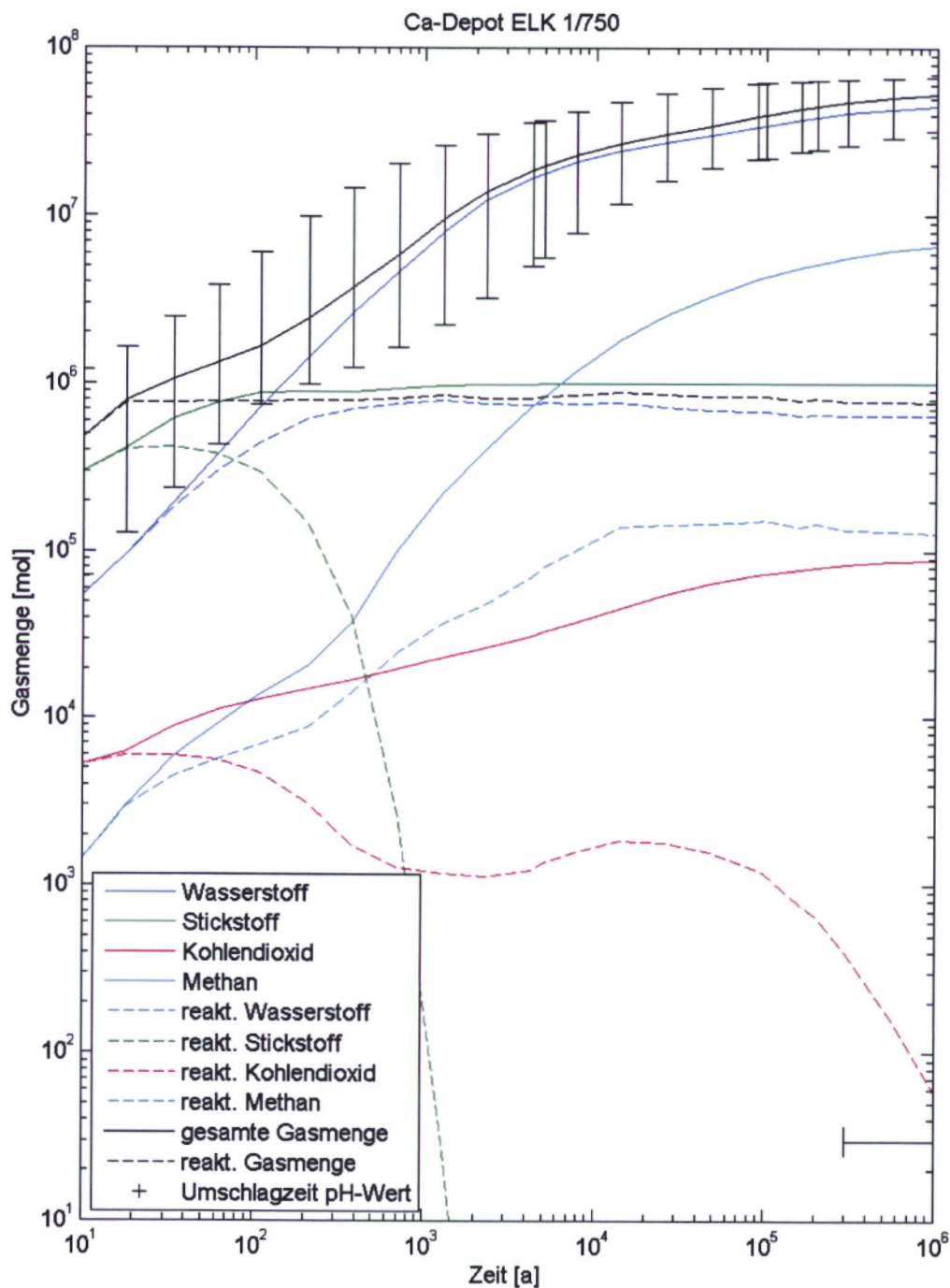


Abb. 16 Gasbildung in der ELK 1/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.



Bundesamt für Strahlenschutz

### Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 68 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

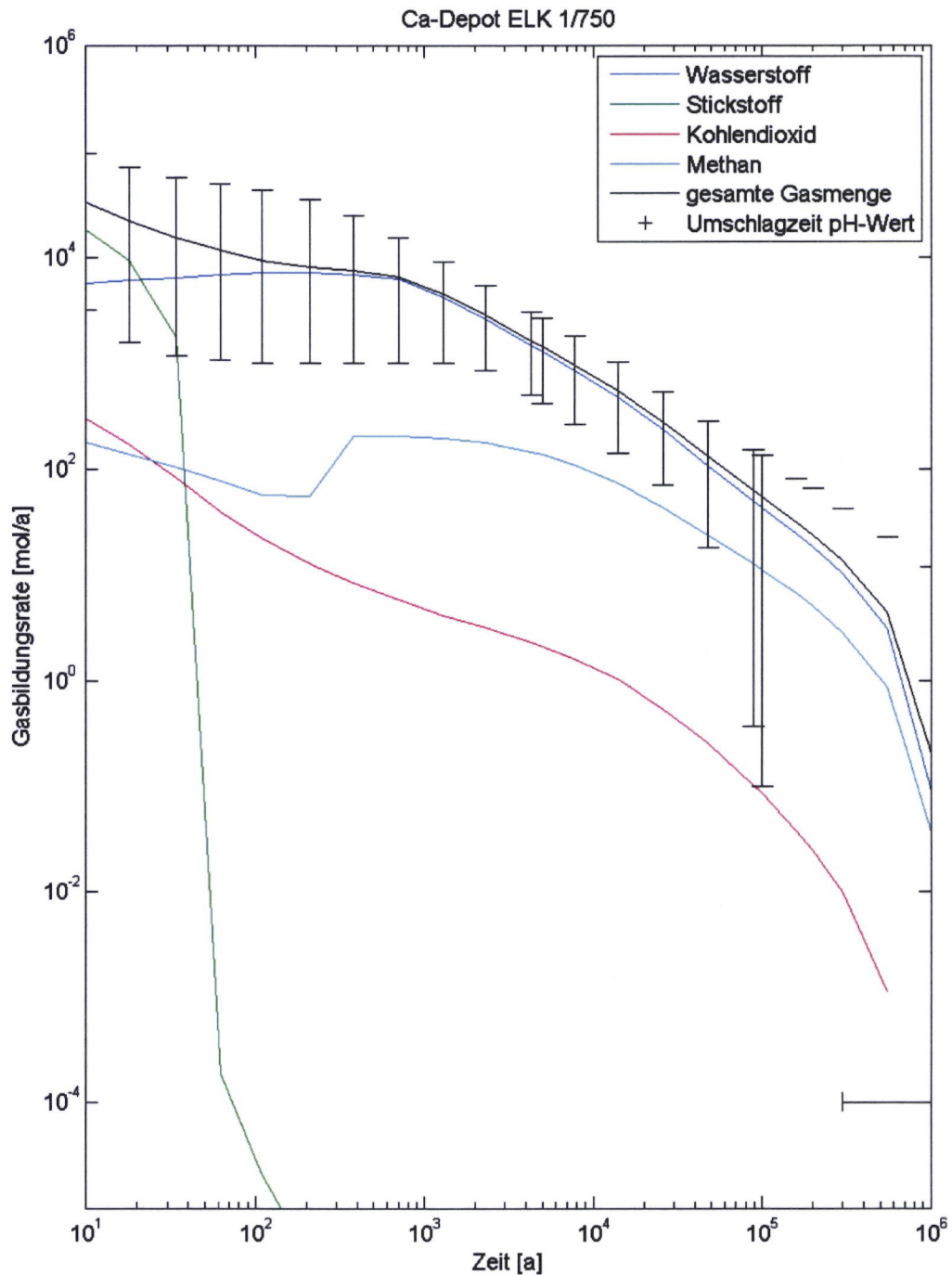


Abb. 17 Gasbildungsrate in der ELK 1/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.





Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 69 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

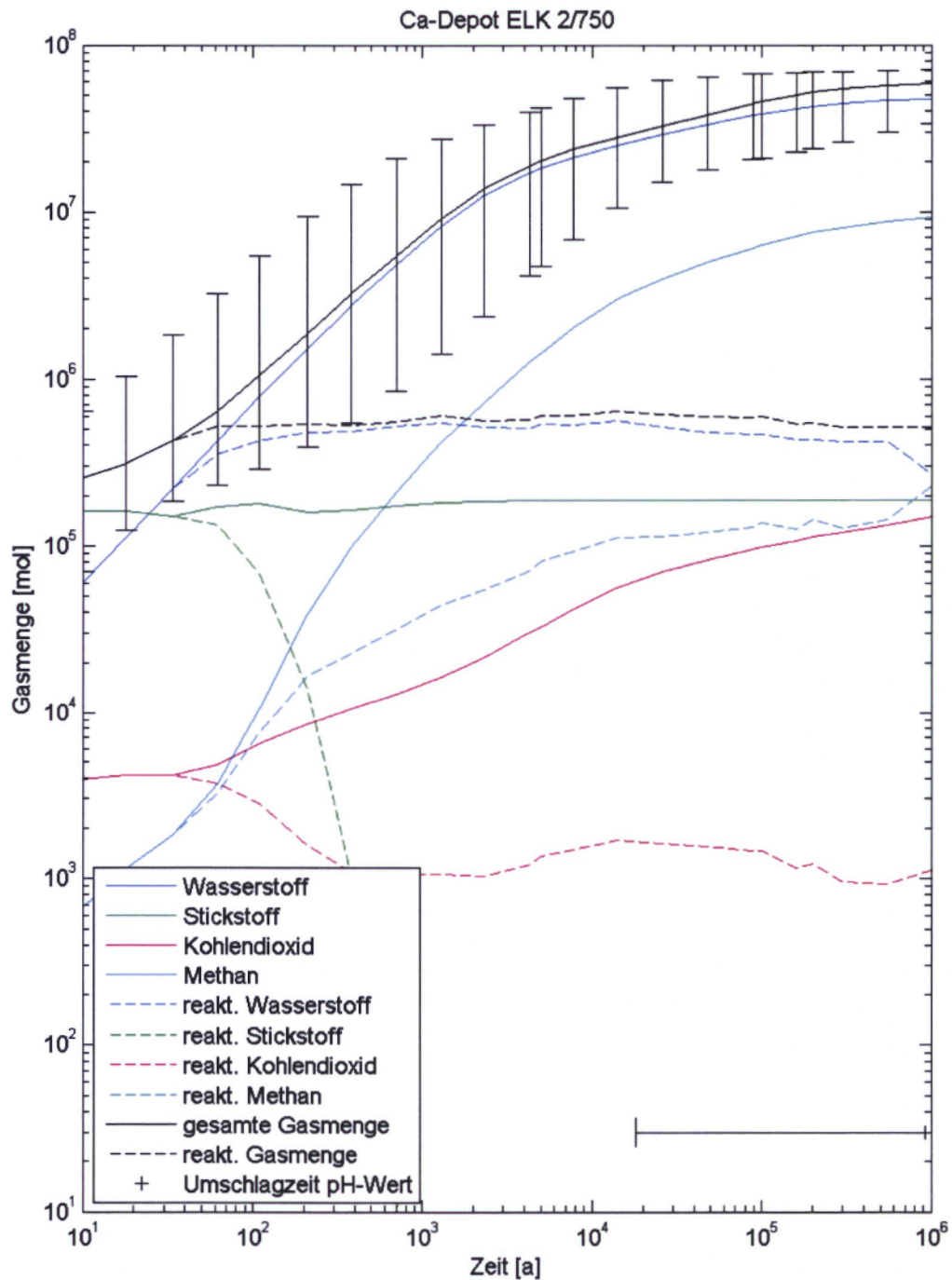


Abb. 18 Gasbildung in der ELK 2/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.

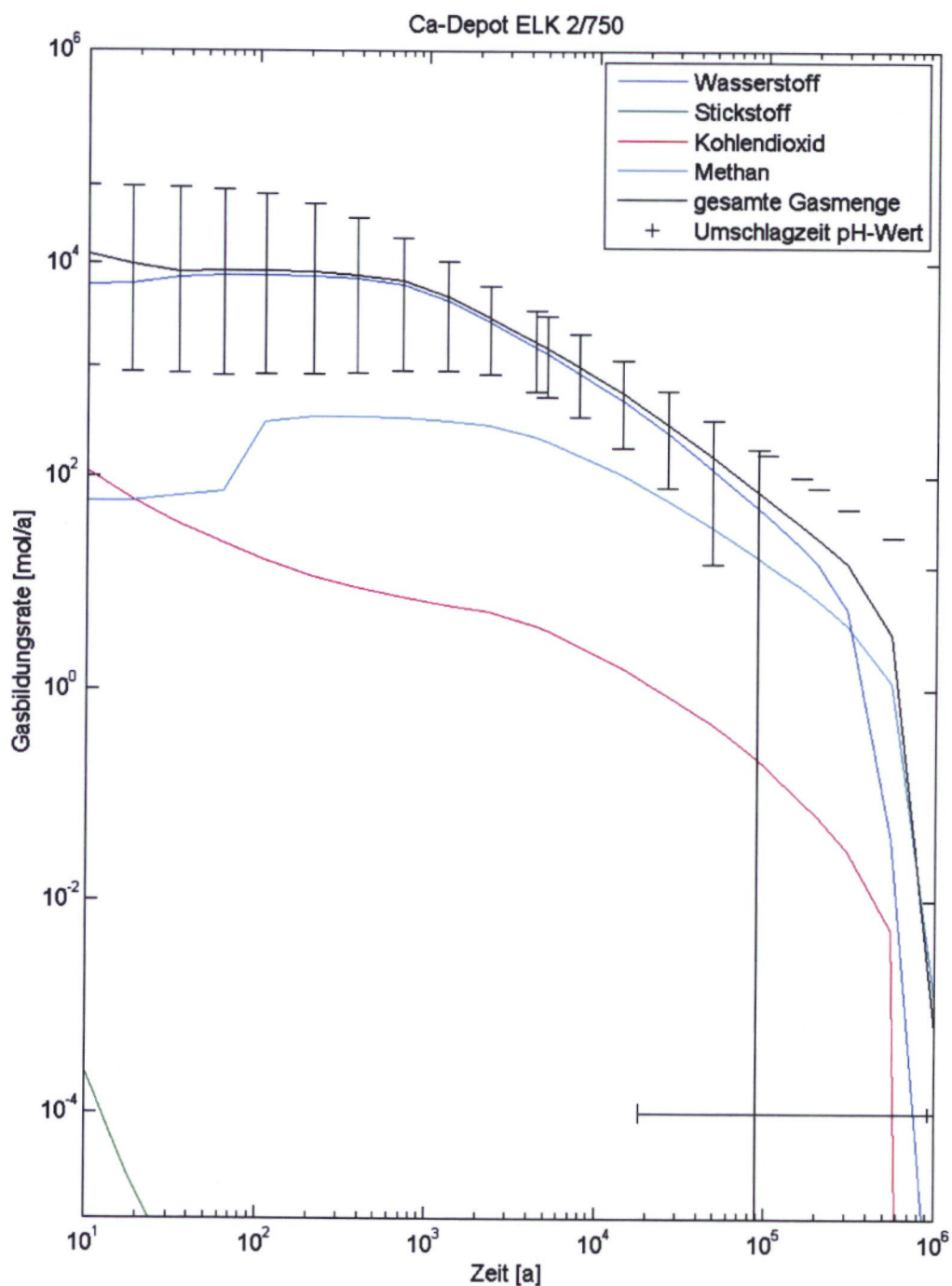


Abb. 19 Gasbildungsrate in der ELK 2/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.



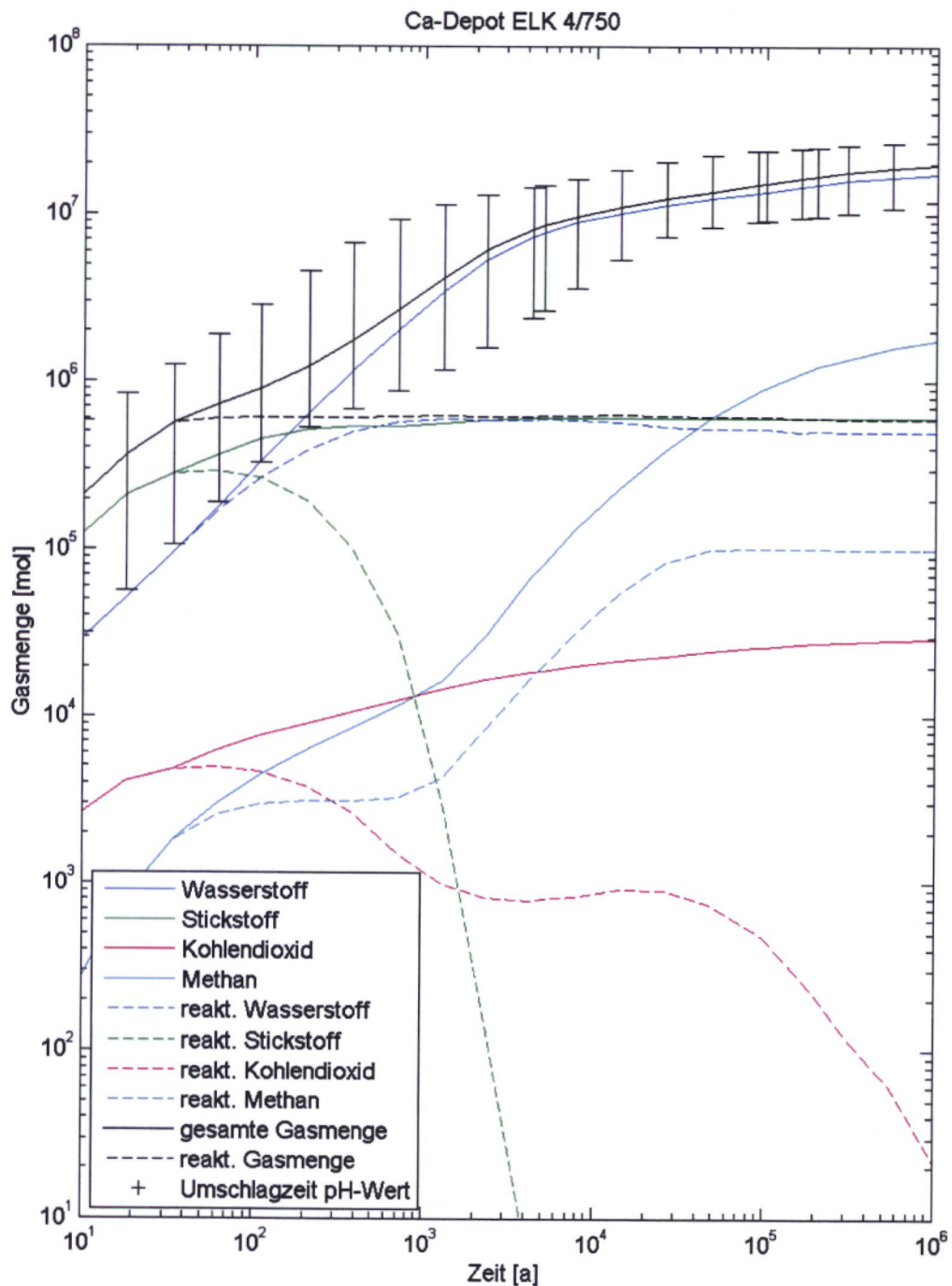


Abb. 20 Gasbildung in der ELK 4/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.

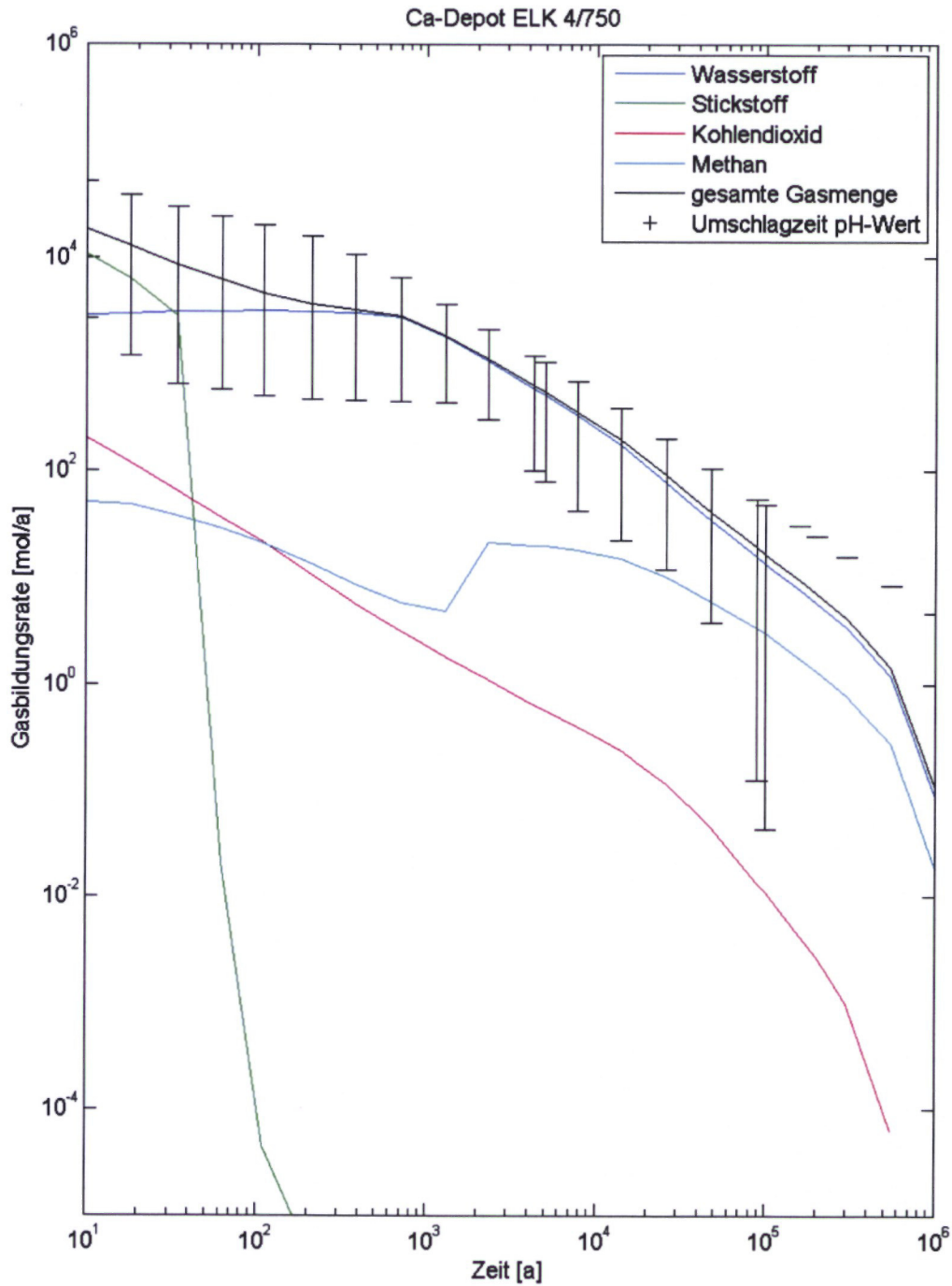


Abb. 21 Gasbildungsrate in der ELK 4/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.





Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus  
Portlandzement auf das geochemische  
Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern  
der Schachanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 73 von 83 Stand: 30.01.2016
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	

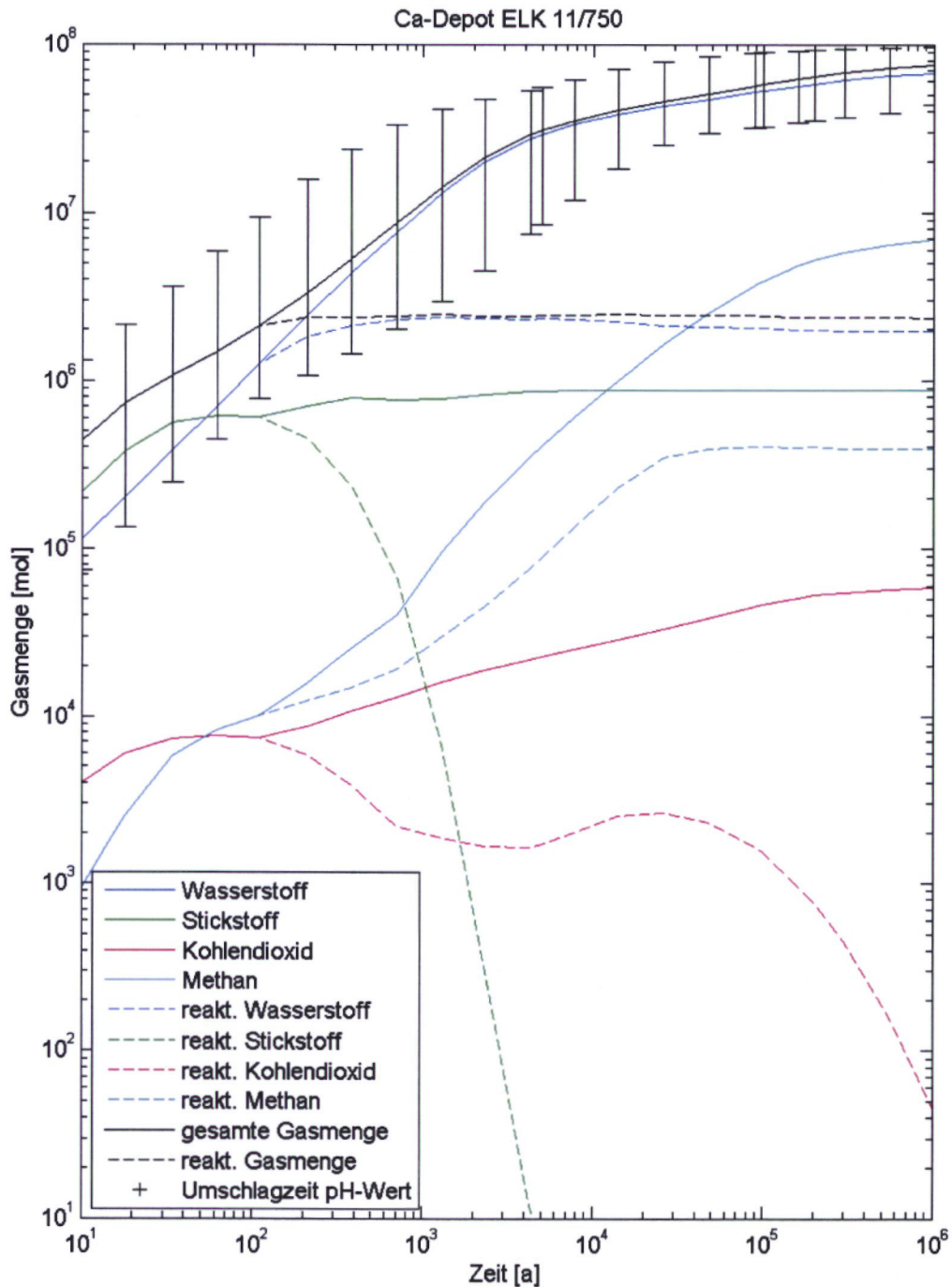


Abb. 22 Gasbildung in der ELK 11/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 74 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

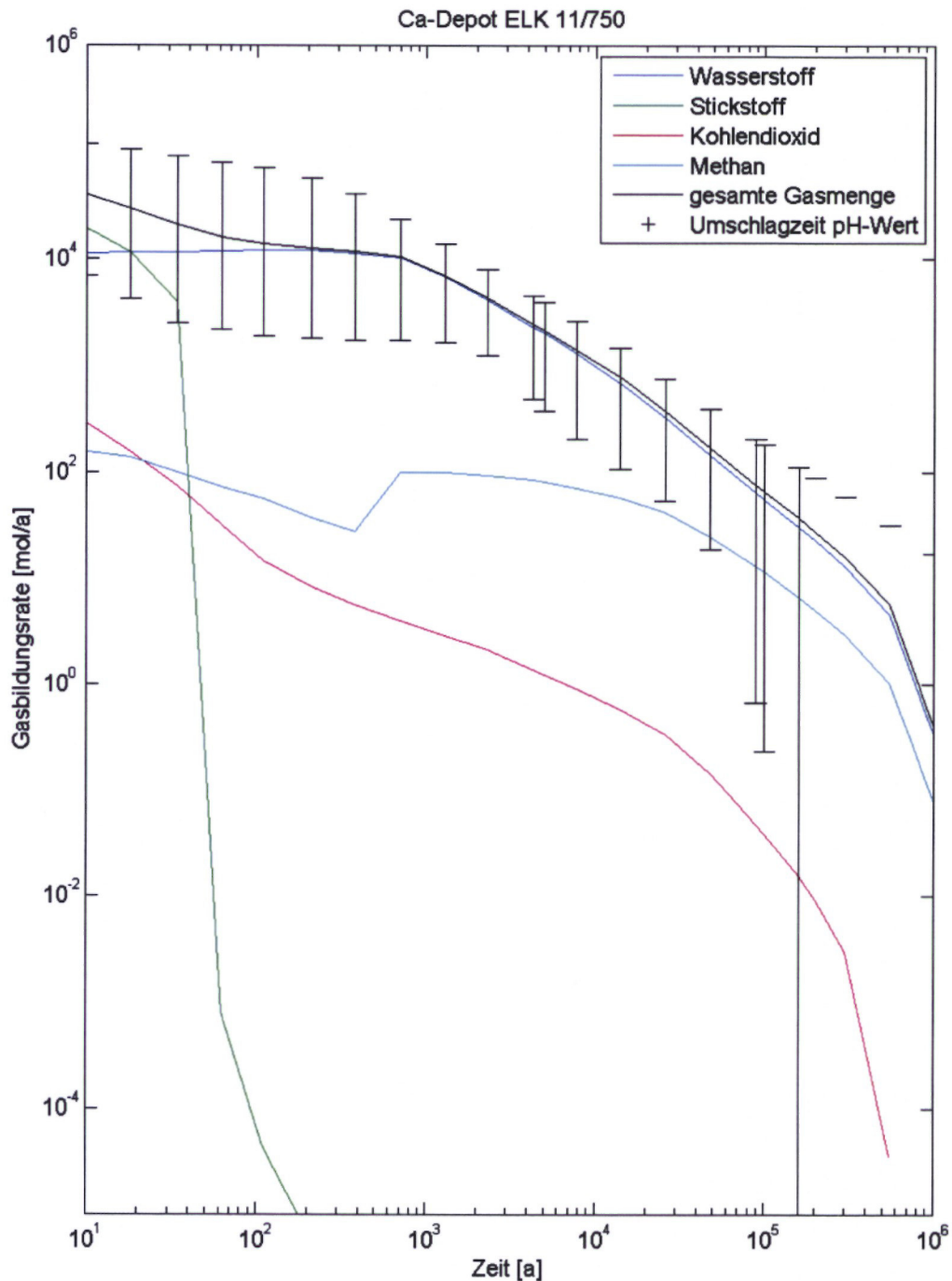


Abb. 23 Gasbildungsrate in der ELK 11/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.





Bundesamt für Strahlenschutz

### Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 75 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		Stand: 30.01.2016

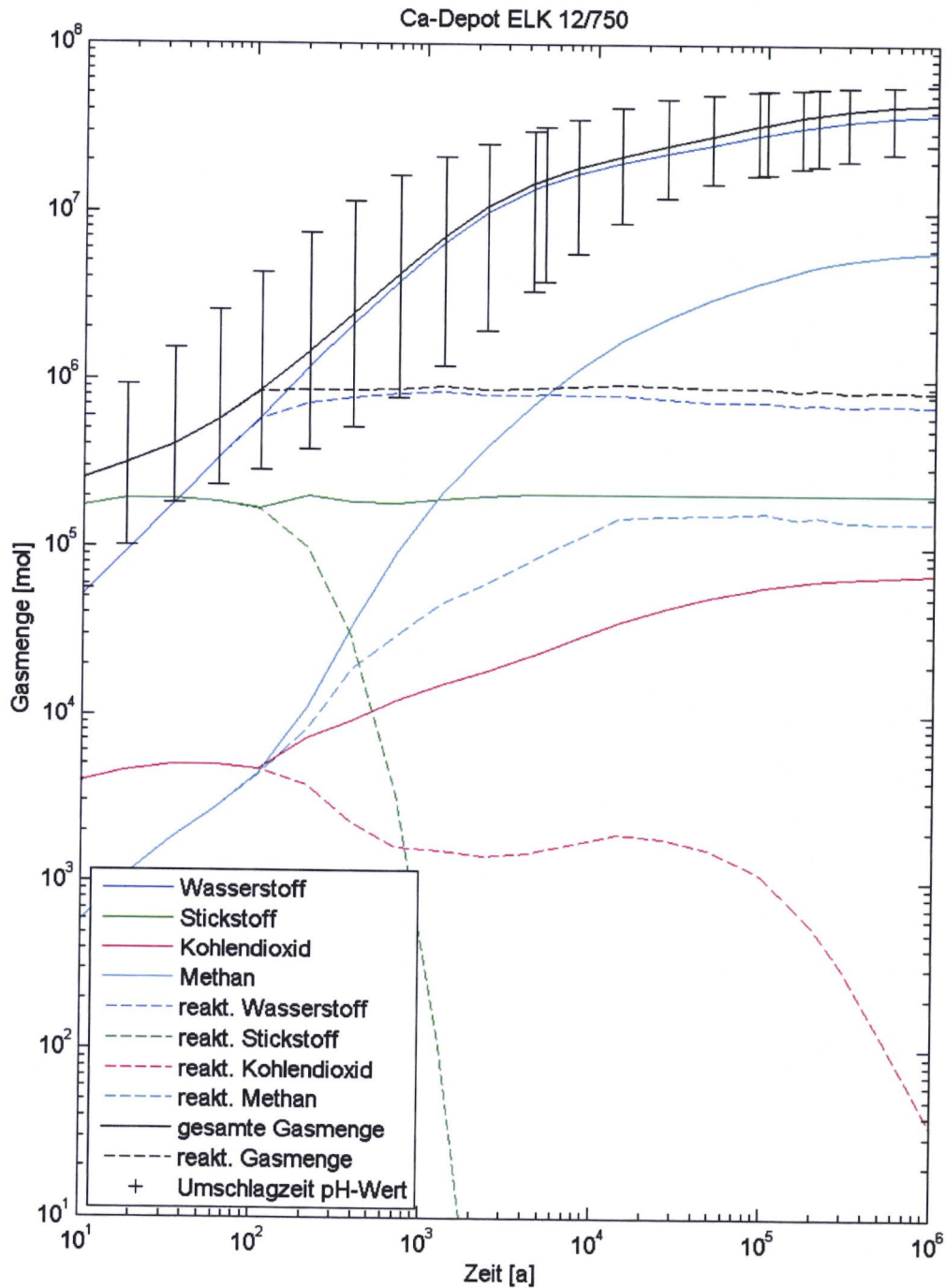


Abb. 24 Gasbildung in der ELK 12/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 76 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		Stand: 30.01.2016

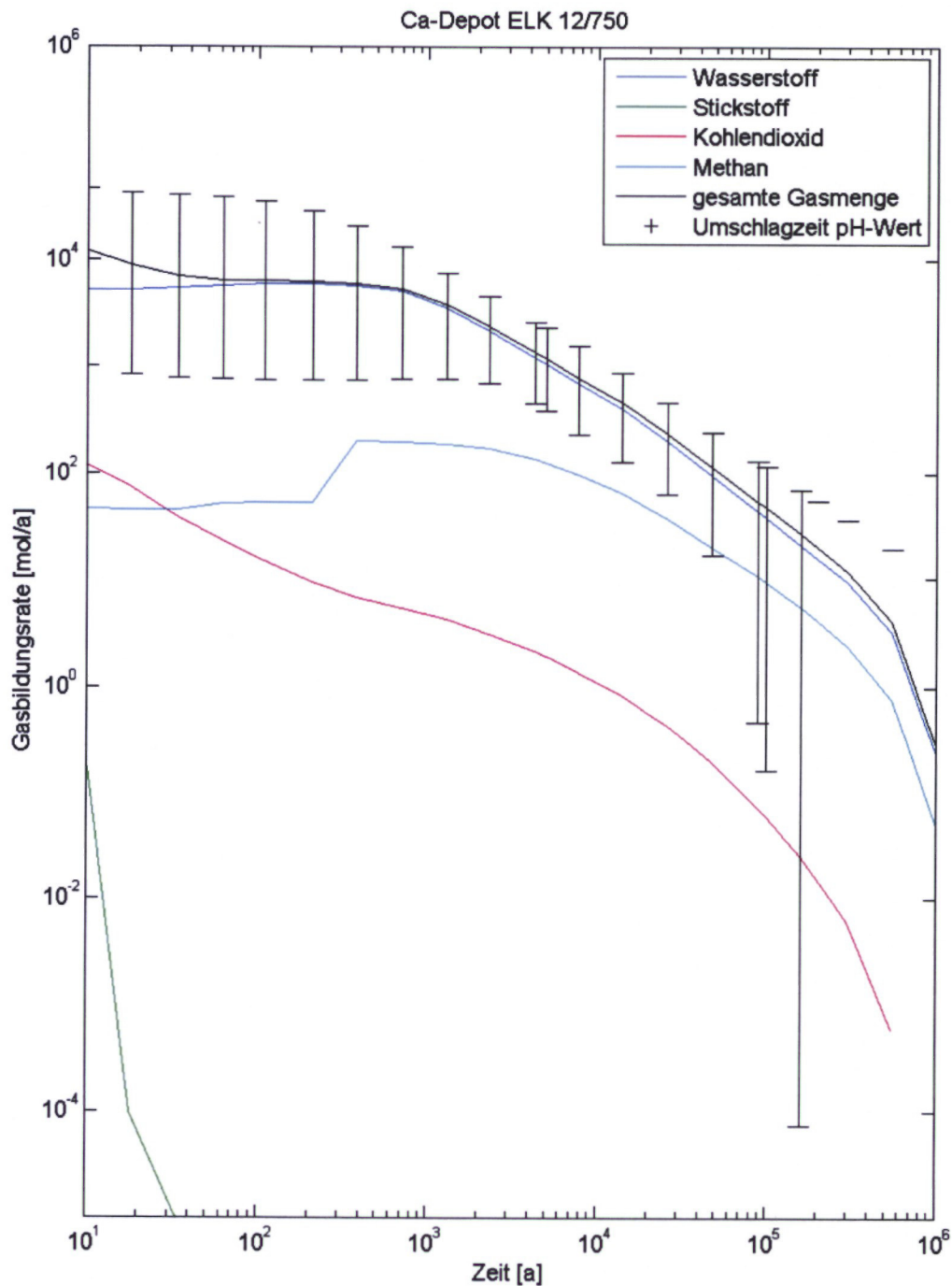


Abb. 25 Gasbildungsrate in der ELK 12/750, Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.





Bundesamt für Strahlenschutz

**Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II**

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 77 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	Stand: 30.01.2016

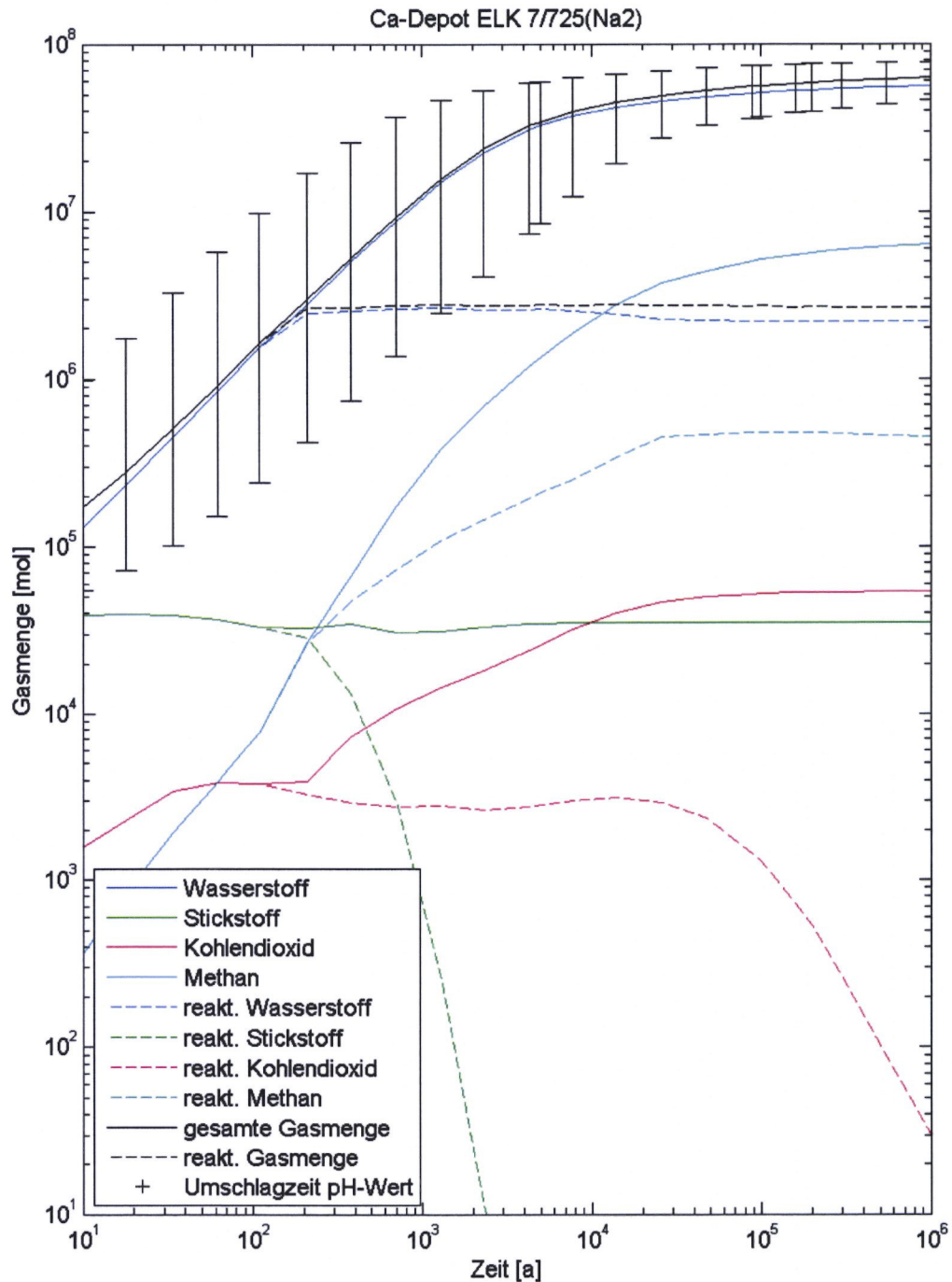


Abb. 26 Gasbildung in der ELK 7/725(Na2), Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5%- und 95%-Perzentil.



Bundesamt für Strahlenschutz

# Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 78 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		Stand: 30.01.2016

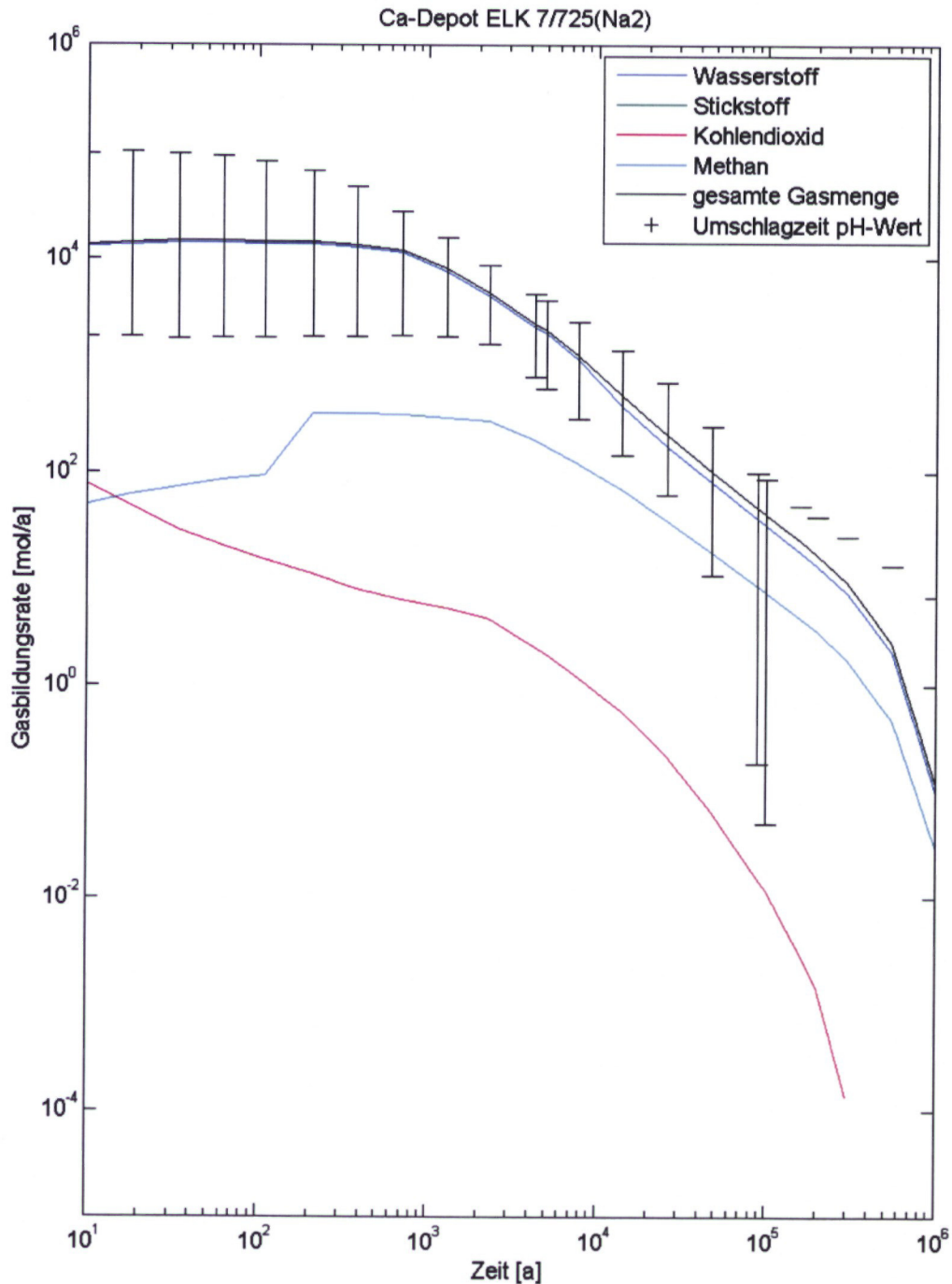


Abb. 27 Gasbildungsrate in der ELK 7/725(Na2), Bandbreite bei der gesamten Gasbildung zwischen 5 %- und 95 %-Perzentil.





Bundesamt für Strahlenschutz

# Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 79 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	

## ANHANG B: ERGEBNISSE DER SPEZIATIONSRECHNUNGEN

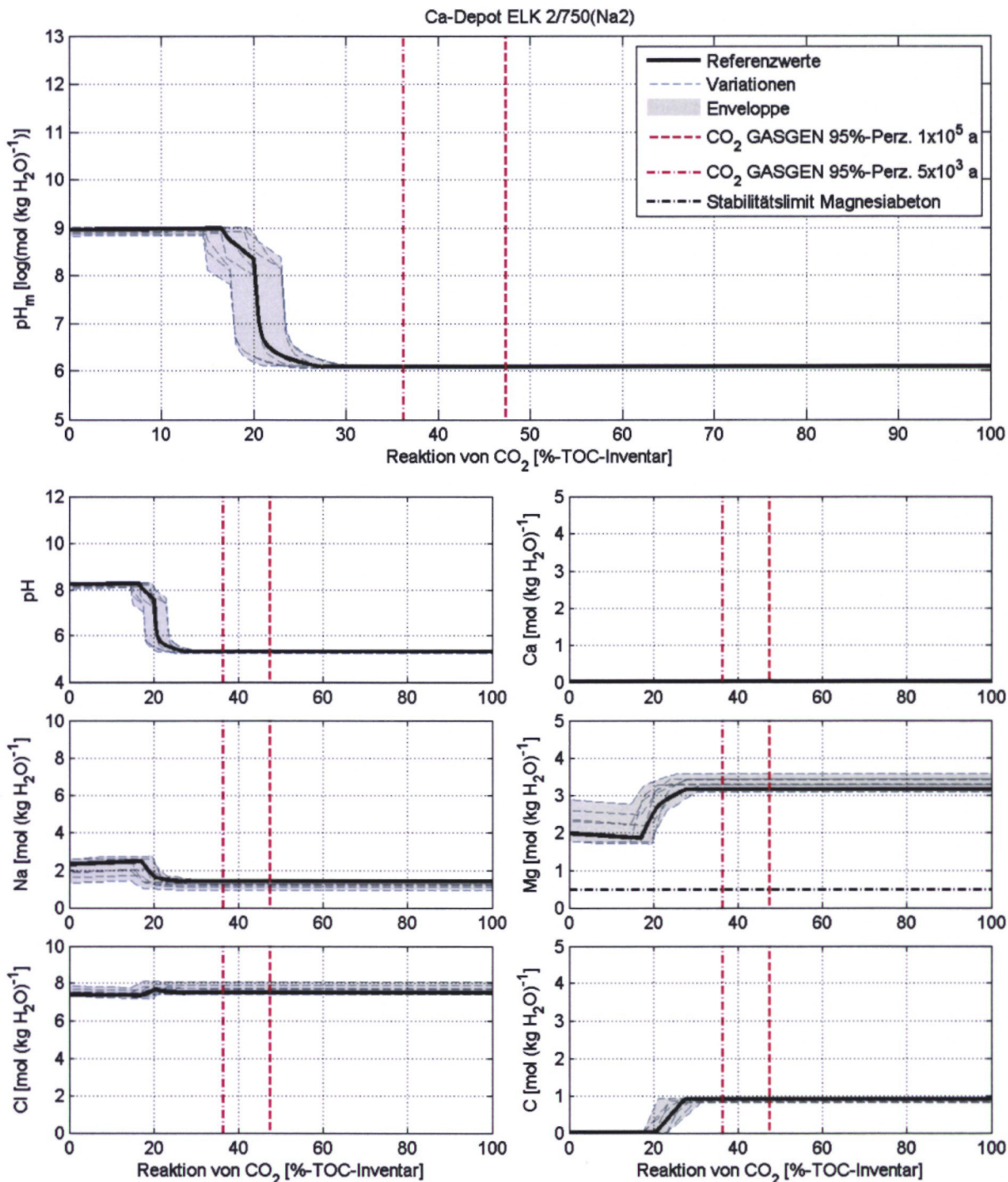


Abb. 28 Milieuentwicklungen in der ELK 2/750(Na2) gemäß [GRS/AF 2015].



Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 80 von 83 Stand: 30.01.2016
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	

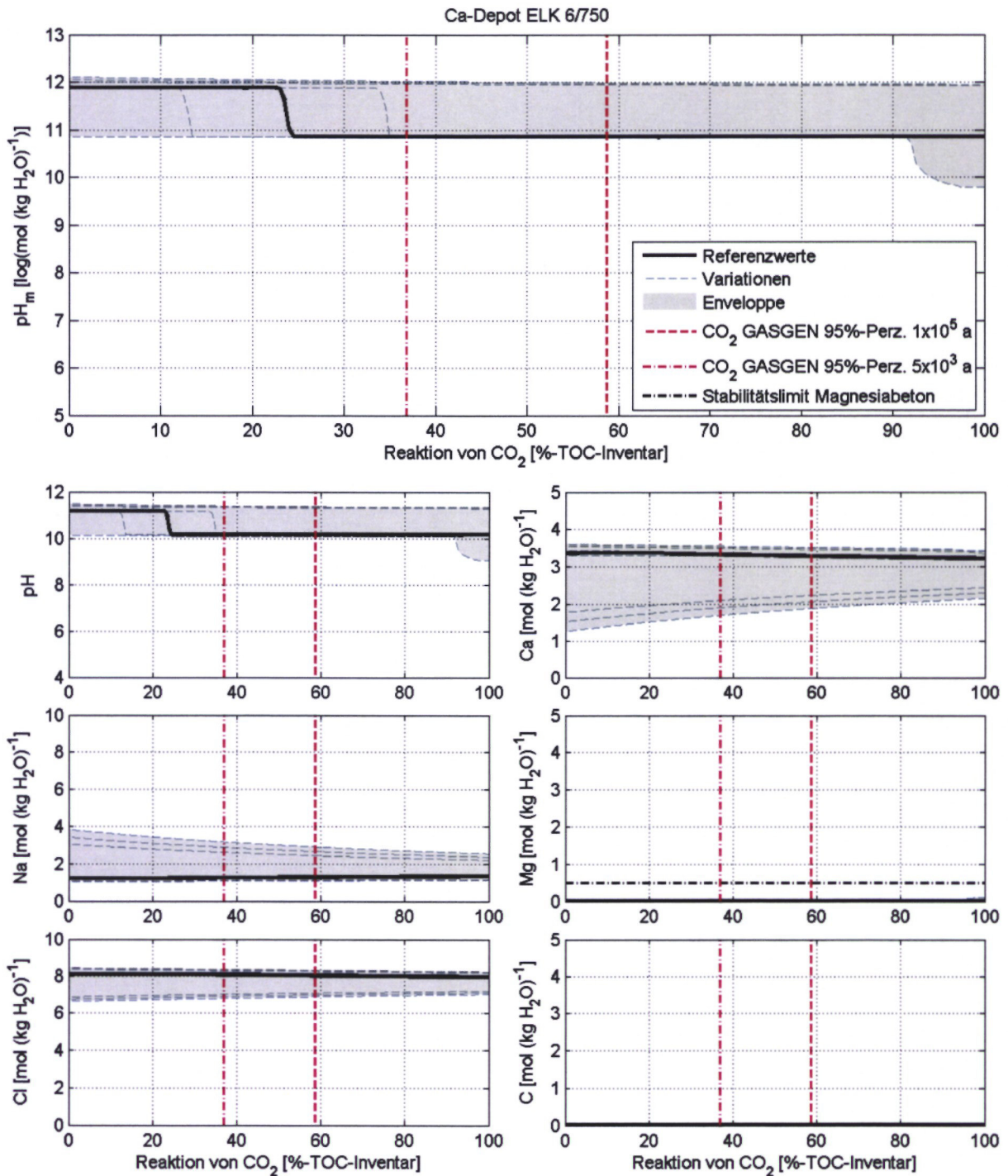


Abb. 29 Milieuentwicklungen in der ELK 6/750 gemäß [GRS/AF 2015].





Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.		Seite: 81 von 83
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN		
9A	23120000	HE	RB	0011	00		Stand: 30.01.2016

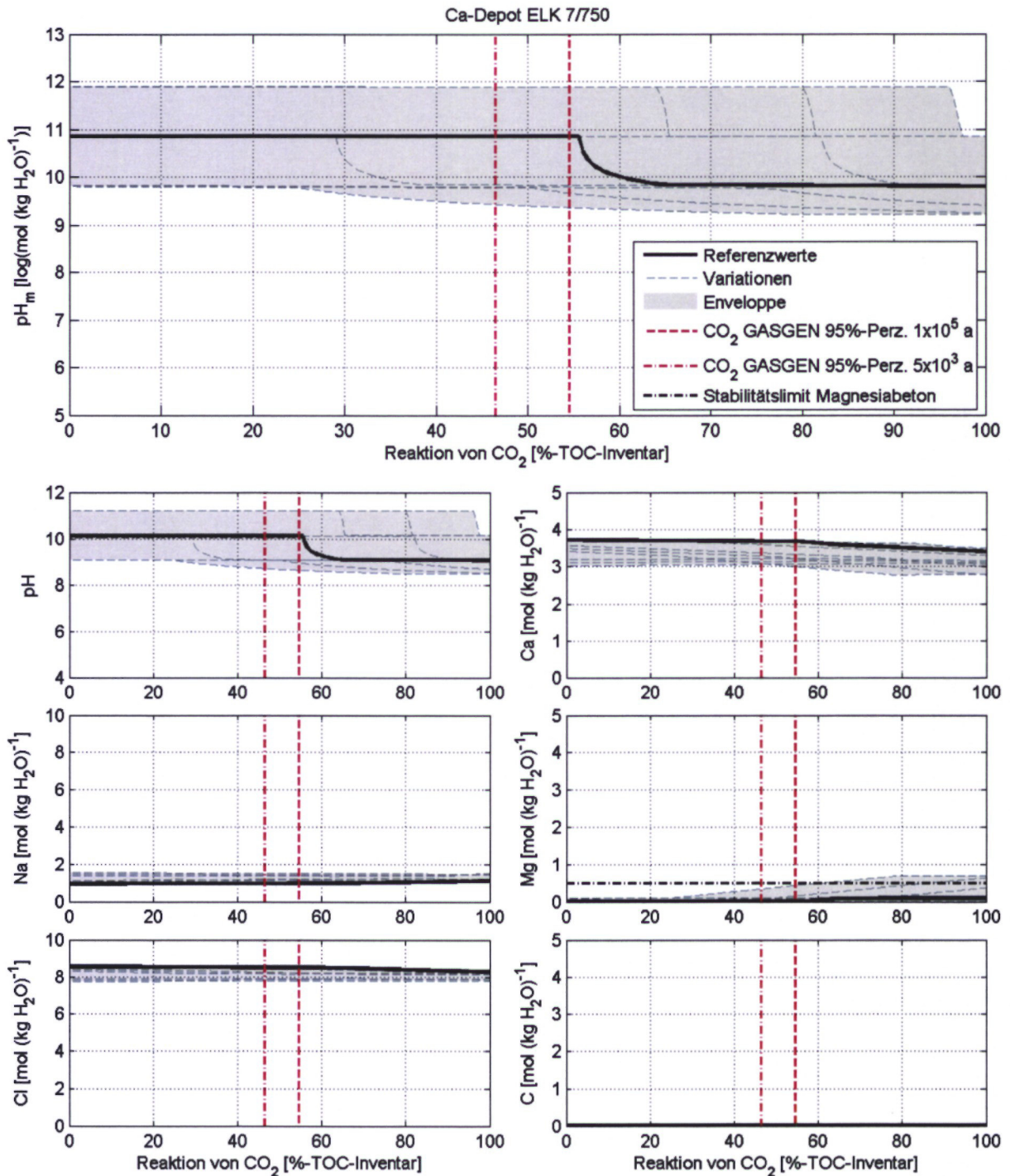


Abb. 30 Milieuentwicklungen in der ELK 7/750 gemäß [GRS/AF 2015].

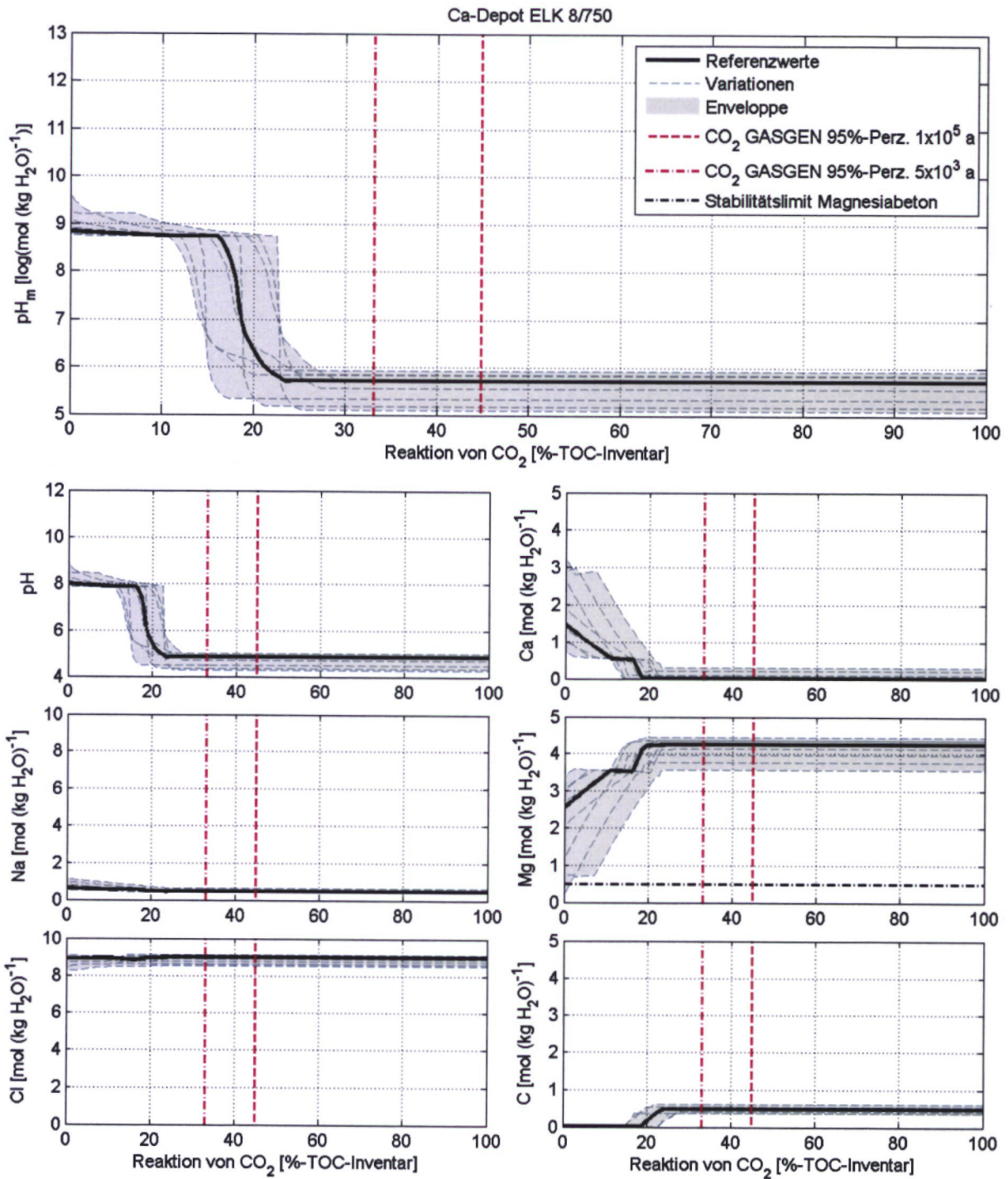


Abb. 31 Milieuentwicklungen in der ELK 8/750 gemäß [GRS/AF 2015].





Bundesamt für Strahlenschutz

## Auswirkungen von Calcium-Depots aus Portlandzement auf das geochemische Systemverhalten in den LAW-Einlagerungskammern der Schachtanlage Asse II

Projekt	PSP-Element	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.	Seite: 83 von 83 Stand: 30.01.2016
NAAN	NNNNNNNNNN	AAAA	AA	NNNN	NN	
9A	23120000	HE	RB	0011	00	

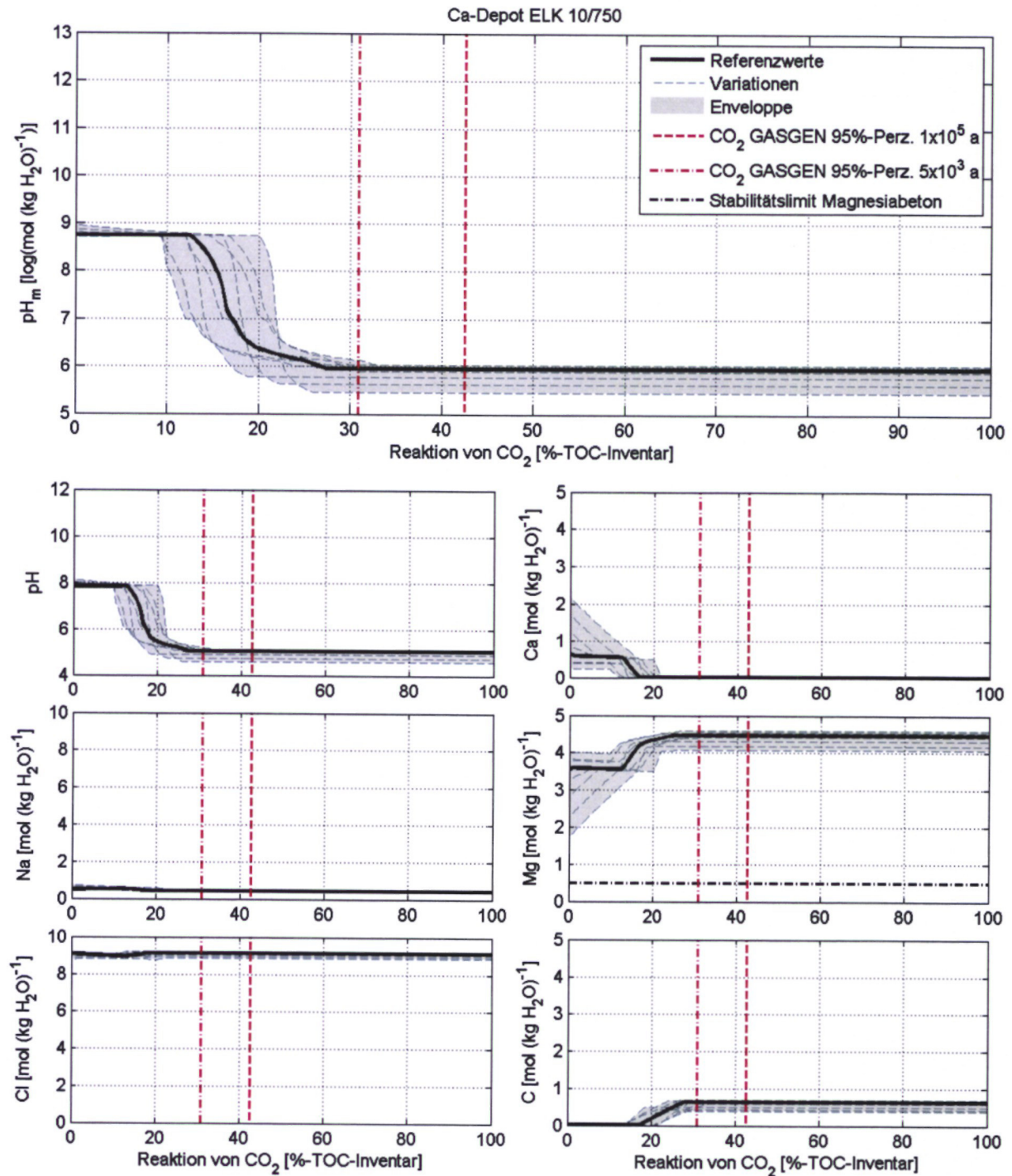


Abb. 32 Milieuentwicklungen in der ELK 10/750 gemäß [GRS/AF 2015].